

SKOOG | WEST

FUNDAMENTOS DE QUÍMICA ANALÍTICA

Novena edición

F. JAMES HOLLER | STANLEY R. CROUCH

Fundamentos de química analítica

NOVENA EDICIÓN



Fundamentos de química analítica

NOVENA EDICIÓN

Douglas A. Skoog
Stanford University

Donald M. West
San Jose State University

F. James Holler
University of Kentucky

Stanley R. Crouch
Michigan State University

TRADUCCIÓN

Dr. Eugenio de la Mora Lugo
Universidad Nacional Autónoma de México

M. en C. Jesús Miguel Torres Flores
Universidad Nacional Autónoma de México

REVISIÓN TÉCNICA

M. en C. María Aurora Lanto Arriola
Profesora titular de química analítica
Escuela Nacional de Ciencias Biológicas
Instituto Politécnico Nacional



Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Reino Unido • Singapur



Fundamentos de química analítica,
Novena edición
Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler y Stanley R. Crouch

Presidente de Cengage Learning Latinoamérica:
Fernando Valenzuela Migoya

Director Editorial, de Producción y de Plataformas Digitales para Latinoamérica:
Ricardo H. Rodríguez

Editora de Adquisiciones para Latinoamérica:
Claudia C. Garay Castro

Gerente de Manufactura para Latinoamérica:
Raúl D. Zendejas Espejel

Gerente Editorial en Español para Latinoamérica:
Pilar Hernández Santamarina

Gerente de Proyectos Especiales:
Luciana Rabuffetti

Coordinador de Manufactura:
Rafael Pérez González

Editora:
Abril Vega Orozco

Diseño de portada:
Karla Paola Benítez García

Imágenes de portada:
©Andrii Muzyka/Shutterstock
©Wire_man/Shutterstock

Composición tipográfica:
Mariana Sierra Enríquez

Traducido del libro *Fundamentals of Analytical Chemistry.*
Ninth Edition.
Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler and Stanley R. Crouch.
Publicado en inglés por Brooks/Cole, una compañía de Cengage Learning ©2014
ISBN: 978-0-495-55828-6

Datos para catalogación bibliográfica:
Skoog, Douglas A., Donald M. West, F. James Holler y Stanley R. Crouch.
Fundamentos de química analítica. Novena edición.
ISBN: 978-607-519-937-6

Visite nuestro sitio en:
http://latinoamerica.cengage.com

Impreso en México
1 2 3 4 5 6 7 17 16 15 14

Contenido breve

Los siguientes capítulos se encuentran disponibles en línea como documento Adobe Acrobat® PDF en el sitio **http://latam.cengage.com/skoog**

Contenido detallado

PARTE V ANÁLISIS ESPECTROQUÍMICO 649

Los siguientes capítulos se encuentran disponibles en línea como documento Adobe Acrobat® PDF en el sitio **http://latam.cengage.com/skoog**

Prefacio

La novena edición de *Fundamentos de química analítica* es un libro de texto introductorio diseñado principalmente para cursos de nivel superior de uno o dos semestres. Desde la publicación de su octava edición, el alcance de aplicación de la química analítica ha continuado su evolución y, por lo tanto, en esta edición hemos incluido muchas aplicaciones en los campos de la biología, la medicina, las ciencias de materiales, la ecología, las ciencias forenses y otras áreas relacionadas. Al igual que en la edición previa, incorporamos aplicaciones, ejemplos y ejercicios en los que utilizamos hojas de cálculo. Hemos revisado algunos conceptos antiguos para incorporar instrumentación y técnicas contemporáneas. En respuesta a los comentarios de nuestros lectores y revisores, incluimos un capítulo sobre espectrometría de masas para proporcionar fundamentos teóricos sobre este tema esencial tan pronto como sea posible en su formación química. El libro que acompaña este texto, *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, proporciona a los estudiantes una guía tutorial para el uso de las hojas de cálculo en la química analítica e introduce varias operaciones adicionales utilizadas en las hojas de cálculo.

Reconocemos que los cursos de química analítica varían de institución a institución y que dependen de las instalaciones e instrumentación disponibles, así como del tiempo dedicado a la química analítica en los programas académicos y de la filosofía educativa de cada profesor. Por lo tanto, diseñamos la novena edición de *Fundamentos de química analítica* de tal forma que los profesores puedan adecuar el texto para satisfacer sus necesidades y para que los estudiantes puedan aprender los conceptos de química analítica a diferentes niveles: en descripciones, gráficos, ilustraciones, artículos interesantes y relevantes, así como con el uso de material en línea.

Desde la publicación de la octava edición de este texto, las obligaciones y responsabilidades para planear y redactar una nueva edición han recaído en dos de nosotros (FJC y SRC). Aunque realizamos los cambios y mejoras mencionados anteriormente y en el prefacio que resta, hemos mantenido tanto la filosofía como la organización básica de las ocho ediciones anteriores y nos esforzamos por mantener los altos estándares que caracterizaron aquellos textos.

OBJETIVOS

El objetivo primordial de este texto es proporcionar un profundo conocimiento sobre los principios químicos que son particularmente importantes para la química analítica. En segundo lugar, deseamos que los estudiantes desarrollen el gusto por la difícil tarea de evaluar la precisión y la exactitud de los datos experimentales, y deseamos mostrarles cómo dichas evaluaciones pueden ser acentuadas por la aplicación de métodos estadísticos a los datos analíticos. En tercer lugar, nos propusimos introducir un amplio espectro de técnicas tanto clásicas como modernas que son útiles en química analítica. En cuarto, esperamos que, con la ayuda de este libro, los estudiantes desarrollen las habilidades necesarias para resolver problemas analíticos cuantitativos

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

y, cuando sea adecuado, utilicen las poderosas herramientas de las hojas de cálculo para resolver problemas, efectuar cálculos y crear simulaciones de fenómenos químicos. Finalmente, nos proponemos fomentar el desarrollo de habilidades para el laboratorio, las cuales darán confianza a los estudiantes y mejorarán su capacidad para obtener datos analíticos de alta calidad y que remarcarán la importancia de la atención a los detalles durante la adquisición de dichos datos.

COBERTURA Y ORGANIZACIÓN

El material incluido en este texto abarca tanto aspectos fundamentales como prácticos del análisis químico. Organizamos los capítulos en partes que agrupan a los temas relacionados entre sí. Hay siete partes principales que siguen al breve texto introductorio del capítulo 1.

- La **parte I** abarca las herramientas de la química analítica y comprende siete capítulos. El capítulo 2 discute las sustancias químicas y equipo utilizados en laboratorios analíticos e incluye varias fotografías de operaciones analíticas. El capítulo 3 es un tutorial introductorio para el uso de las hojas de cálculo en la química analítica. El capítulo 4 revisa los cálculos básicos de la química analítica, incluyendo expresiones de relaciones de concentración y estequiometría química. Los capítulos 5, 6 y 7 presentan temas de estadística y análisis de datos que son importantes en química analítica e incorpora el uso generalizado de las hojas de cálculo. El análisis de varianza, ANOVA, está incluido en el capítulo 7, y el capítulo 8 proporciona detalles sobre la adquisición, estandarización y calibración de muestras.
- La **parte II** abarca los principios y aplicaciones de los sistemas en equilibrio químico en el análisis cuantitativo. El capítulo 9 explora los fundamentos del equilibrio químico. El capítulo 10 discute el efecto de los electrolitos en sistemas en equilibrio. El enfoque para abordar problemas de equilibrio en sistemas complejos es el tema del capítulo 11.
- La **parte III** reúne a los capítulos que tratan sobre química analítica volumétrica y gravimetría clásica. El análisis gravimétrico se desarrolla en el capítulo 12. Entre los capítulos 13 y 17 consideramos la teoría y práctica de los métodos de análisis por valoración, incluyendo valoraciones ácido/base, valoraciones por precipitación y valoraciones de formación de complejos. Aprovechamos el método sistemático para el equilibrio y el uso de hojas de cálculo para simplificar los cálculos.
- La **parte IV** está dedicada a los métodos electroquímicos. Después de una introducción a la electroquímica en el capítulo 18, el capítulo 19 describe los diversos usos de los potenciales de electrodo. Las valoraciones por oxidación/reducción son el tema del capítulo 20, mientras que el capítulo 21 presenta el uso de los métodos potenciométricos para medir concentraciones de especies iónicas y moleculares. El capítulo 22 considera los métodos electrolíticos de electrogravimetría y coulombimetría, y el capítulo 23 discute los métodos voltamétricos, incluyendo barridos lineales y voltametría cíclica, voltametría de resolución anódica y polarografía.
- La **parte V** presenta los métodos de análisis espectroscópicos. La naturaleza de la luz y su interacción con la materia son explorados en el capítulo 24. Los instrumentos espectroscópicos y sus componentes son cubiertos en el capítulo 25. Las distintas aplicaciones de los métodos espectrométricos de absorción se discuten en detalle en el capítulo 26, mientras que el capítulo 27 trata sobre espectroscopia de fluorescencia molecular. El capítulo 28 discute varios métodos de espectrometría atómica, incluyendo los métodos de emisión en plasma y flama, y de espectroscopia de absorción atómica electrotérmica y de flama. El capítulo 29 sobre espectroscopia de masas es nuevo en esta edición y proporciona una introducción a las fuentes de ionización, los analizadores de masas y los detectores de iones; incluye tanto a la espectrometría de masas atómica como a la molecular.

- La **parte VI** incluye cinco capítulos que tratan sobre cinética y separaciones analíticas. En el capítulo 30 investigamos los métodos de análisis cinético. El capítulo 31 introduce las separaciones analíticas, incluyendo el intercambio iónico y otros métodos cromatográficos. El capítulo 32 discute la cromatografía de gases, mientras que la cromatografía líquida de alta resolución es cubierta en el capítulo 33. El último capítulo de esta parte, el capítulo 34, introduce diversos métodos de separación, incluyendo la cromatografía de fluidos supercríticos, la electroforesis capilar y el fraccionamiento por flujo de campo.
- La **parte VII** está conformada por cuatro capítulos que tratan acerca de los aspectos prácticos de la química analítica. Estos capítulos han sido publicados en nuestro sitio web **http://latam.cengage.com/skoog**. Consideramos las muestras reales y las comparamos con muestras ideales en el capítulo 35. Los métodos para preparar muestras se discuten en el capítulo 36, mientras que las técnicas de descomposición y disolución de muestras se incluyen en el capítulo 37. El texto culmina con el capítulo 38, el cual describe procedimientos detallados para experimentos de laboratorio que cubren varios de los principios y aplicaciones discutidos en los capítulos previos.

FLEXIBILIDAD

Debido a que el texto está dividido en partes, tiene una flexibilidad sustancial para la utilización del material. Varias de las partes pueden utilizarse de manera independiente o según un orden distinto del que presentamos. Por ejemplo, algunos profesores pueden revisar los métodos espectroscópicos antes que los métodos electroquímicos, o bien, los métodos de separación antes que los métodos espectroscópicos.

DESTACADOS

Esta edición incorpora varias características y métodos destinados a mejorar la experiencia de aprendizaje para el alumno y proporcionan una herramienta versátil de enseñanza para el profesor.

Ecuaciones importantes. Las ecuaciones que consideramos como las más importantes han sido resaltadas con un color de fondo distinto para enfatizarlas y para hacer que su análisis sea más sencillo.

Nivel matemático. Generalmente los principios del análisis químico desarrollados en este texto están basados en álgebra superior. Algunos de los conceptos que se presentan requieren fundamentos de cálculo diferencial e integral.

Ejemplos elaborados. Un gran número de ejemplos sirven como complemento para comprender los conceptos de la química analítica. En esta edición, hemos titulado los ejemplos para facilitar su identificación. Al igual que en la octava edición, continuamos con la práctica de incluir unidades en los cálculos químicos y utilizar el método del factor común para comprobar su veracidad. Los ejemplos también son modelos para la resolución de problemas ubicados al final de la mayoría de los capítulos. Varios de ellos utilizan operaciones en hojas de cálculo, como se describe a continuación. Donde es adecuado, las soluciones de los ejemplos se han resaltado con la palabra “Solución” para su rápida identificación.

Operaciones en hojas de cálculo. A lo largo del libro hemos presentado hojas de cálculo para resolver problemas, análisis gráfico y muchas otras aplicaciones. El programa Microsoft Excel® ha sido adoptado como el estándar para realizar estas operaciones, pero las instrucciones pueden adaptarse fácilmente a otros programas que funcionan con base en hojas de cálculo y plataformas. Muchos otros ejemplos detallados son presentados en el libro que

acompaña este texto, *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.* Tratamos de documentar cada hoja de cálculo independiente con fórmulas y entradas.

Resúmenes de hojas de cálculo. Las referencias al libro que acompaña este texto, *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, se incluyen en el texto en los resúmenes de hojas de cálculo. Su propósito es dirigir al usuario hacia los ejemplos, tutoriales y elaboraciones de los temas del texto.

Preguntas y problemas. Un extenso conjunto de preguntas y problemas ha sido incluido al final de la mayoría de los capítulos. Las respuestas de aproximadamente la mitad de los problemas se incluyen al final del libro. Varios de los problemas se resuelven mejor con el uso de hojas de cálculo. Estos son distinguidos por la presencia del icono de una hoja de cálculo al margen del problema.

Desafíos. Muchos de los capítulos incluyen un problema de desafío al final de cada sección de preguntas y problemas. Estos problemas son más difíciles de resolver, ya que tienen como propósito que el estudiante investigue y reflexione de manera independiente. Estos problemas pueden consistir en varios pasos, dependientes unos de otros, o pueden requerir una biblioteca o búsquedas en línea para encontrar información. Esperamos que estos problemas estimulen la discusión y extiendan la comprensión de los temas del capítulo hacia nuevas áreas. Invitamos a los profesores a que los utilicen de manera innovadora, como por ejemplo en proyectos grupales, tareas de investigación y discusiones sobre casos de estudio. Debido a que varios de los problemas de desafío son abiertos y pueden tener múltiples soluciones, no proporcionamos las respuestas ni explicaciones correspondientes.

Artículos. Una serie de artículos resaltados se encuentran a lo largo del texto. Estos ensayos contienen aplicaciones interesantes de la química analítica en el mundo actual, en la derivación de ecuaciones, en las explicaciones de las bases teóricas de los temas más complicados o notas históricas. Entre otros, se encuentran, W. S. Gosset (*Student*) (capítulo 7), antioxidantes (capítulo 20), espectroscopia por transformadas de Fourier (capítulo 25), CL/EM/EM (capítulo 33) y electroforesis capilar en la secuenciación del ADN (capítulo 34).

Ilustraciones y fotografías. Estamos convencidos de que las fotografías, dibujos, gráficos y otros complementos visuales fortalecen el proceso de aprendizaje. Por ello, incluimos material nuevo y actualizado para auxiliar al estudiante. La mayoría de los dibujos se realizaron en dos tintas para aumentar el contenido de la información y resaltar los aspectos importantes de las figuras. Las fotografías y láminas a color, realizadas exclusivamente por el reconocido fotógrafo químico Charles Winters, tienen como propósito ilustrar conceptos, equipo y procedimientos que son difíciles de ejemplificar con dibujos.

Pies de figura extensos. Donde lo consideramos adecuado, intentamos hacer los pies de figura ampliamente descriptivos para que su lectura proporcione un segundo nivel de explicación para muchos conceptos. En algunos casos, las figuras pueden comprenderse por sí mismas a la manera de una ilustración de la revista *Scientific American*.

Tarea en línea. Al final de la mayoría de los capítulos incluimos una breve tarea. En estos apartados le pedimos al estudiante que busque información en la red, que visite los sitios de fabricantes de equipo o que resuelva problemas analíticos. Estas tareas en línea y vínculos proporcionados tienen como propósito estimular el interés del estudiante para explorar la información disponible en la red. Los vínculos se actualizarán de manera regular en nuestro sitio web, www.cengage.com/chemistry/skoog/fac9*.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

Glosario. Al final del libro colocamos un glosario que define la mayoría de los conceptos, frases, técnicas y operaciones utilizados en el texto. El objetivo del glosario es proporcionar al estudiante los medios para determinar rápidamente el significado de una palabra, sin tener que buscar a lo largo del texto.

Apéndices. En los apéndices incluimos una guía actualizada de la literatura de la química analítica; tablas de constantes químicas, potenciales de electrodos y compuestos sugeridos para la preparación de materiales estándar; secciones sobre el uso de notación logarítmica y exponencial y sobre normalidad y equivalentes (conceptos que no se utilizan en el texto), y una derivación de las ecuaciones de propagación del error.

Material de apoyo. Al final de este libro se proporcionan diversos materiales de apoyo para las versiones 2010 y 2007 de Microsoft Excel, una tabla de la IUPAC del 2009 de las masas atómicas, una tabla de las masas molares de los compuestos de particular interés en la química analítica basado en las masas atómicas del 2009, un gráfico de los indicadores químicos ácido/base y sus cambios de color, una tabla periódica de elementos y varias láminas a color que les servirán de apoyo en el estudio de esta disciplina.

NOVEDADES

Quienes leyeron la octava edición encontrarán numerosos cambios al contenido, estilo y formato de esta novena edición.

Contenido. Se realizaron varias modificaciones en el contenido para fortalecer el libro.

- Muchos de los capítulos han sido fortalecidos por la adición de ejemplos, aplicaciones y problemas resueltos en hojas de cálculo. El capítulo 3 proporciona tutoriales sobre la construcción y uso de hojas de cálculo. Muchos otros tutoriales están incluidos en nuestro suplemento, *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, y varios de ellos han sido corregidos, actualizados y ampliados.
- Las definiciones de concentración molar fueron actualizadas en el capítulo 4 para adecuarlas al uso actual de la IUPAC, y la terminología asociada, incluyendo concentración molar y concentración molar analítica, también fue modificada a lo largo del texto.
- Los capítulos sobre estadística (5 al 7) han sido actualizados y unificados con la terminología de estadística moderna. El análisis de varianza (ANOVA) ha sido incluido en el capítulo 7. El ANOVA es muy fácil de efectuar en los programas modernos de hojas de cálculo y es muy útil para resolver problemas analíticos. Estos capítulos están estrechamente relacionados con nuestro complemento para Excel a través de ejemplos, artículos y resúmenes.
- En el capítulo 8, las explicaciones de estándar externo, estándar interno y métodos de adición de estándares se han hecho más claras, expandido y descrito de manera más extensa. Se dedicó especial atención al uso de los métodos de mínimos cuadrados en la estandarización y calibración.
- Preparamos una nueva introducción y explicación del balance de masa para el capítulo 11.
- Añadimos una explicación y una nota al margen sobre el factor gravimétrico.
- Agregamos una nueva característica sobre el método de la ecuación maestra en el capítulo 14.
- El capítulo 17 fue reescrito para incluir las valoraciones por formación de complejos y por precipitación.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

- Los capítulos 18, 19, 20 y 21 sobre celdas electroquímicas y potenciales de celda han sido revisados para hacerlos más claros y unificar la discusión. El capítulo 23 ha sido modificado para reducir el énfasis sobre la polarografía clásica. El capítulo incluye ahora una discusión sobre la voltametría cíclica.
- En el capítulo 25, la discusión sobre los detectores térmicos IR ahora dedica más énfasis en los detectores piroeléctricos tipo DTGS.
- El capítulo 29 introduce las espectrometrías atómica y molecular de masas, y discute las similitudes y diferencias entre ambas. La introducción de la espectrometría de masas permite la separación de capítulos (31 al 34) para enfatizar las técnicas combinadas, como métodos cromatográficos con detección espectrométrica de masas.
- Los problemas de desafío han sido actualizados, ampliados y sustituidos donde lo creímos necesario.
- Las referencias de la bibliografía de la química analítica han sido actualizadas y corregidas.
- Los *identificadores digitales de objetos* (DOI, por sus siglas en inglés) han sido añadidos a la mayoría de las referencias para dirigir al lector a la bibliografía original. Estos identificadores universales simplifican considerablemente la tarea de localizar artículos mediante la búsqueda de un vínculo en el sitio web **www.doi.org**. El DOI debe ser escrito en la página web y, cuando se solicita la búsqueda, el buscador transfiere directamente al sitio web del editor donde se publicó el artículo original. Por ejemplo, si se escribe 10.1351/goldbook.C01222 en el sitio web, el buscador nos dirigirá al artículo de la IUPAC que trata sobre concentración. Alternativamente, los DOI se pueden escribir directamente en cualquier buscador donde se anotan las direcciones URL en la forma http://dx.doi.org/10.1351/goldbook.C01222. Para leer los artículos es necesario que los estudiantes o profesores tengan acceso autorizado a la publicación de interés.

Estilo y formato. Modificamos el estilo y formato para hacer el texto más legible y amistoso para los estudiantes.

- Intentamos utilizar enunciados más concisos, un tono más activo y un estilo de conversación escrita en cada capítulo.
- Utilizamos pies de figura más descriptivos para permitir que el estudiante comprenda la figura y su significado sin tener que alternar entre el texto y la descripción de la imagen.
- Utilizamos deliberadamente modelos moleculares en la mayoría de los capítulos para estimular el interés en la belleza de las estructuras moleculares y para reforzar conceptos químicos estructurales y descriptivos presentados en los cursos de Química General y de niveles superiores.
- Nuevas figuras han sustituido a figuras obsoletas de ediciones pasadas.
- Utilizamos fotografías, tomadas específicamente para este texto, donde son adecuadas para ilustrar técnicas, aparatos y operaciones importantes.
- Utilizamos notas al margen para enfatizar conceptos discutidos recientemente o para reforzar información clave.
- Los conceptos clave ahora están definidos a los márgenes a lo largo del texto.
- Todos los ejemplos delinean la pregunta y su respuesta o solución.



MATERIAL DE SOPORTE

Para información sobre recursos para este texto, visite **www.cengage.com/chemistry/skoog/fac9***.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer los comentarios y sugerencias de muchos revisores por sus comentarios para la octava edición, y también a quienes evaluaron el presente manuscrito en sus diferentes etapas.

REVISORES

Lane Baker,
Indiana University
Heather Bullen,
Northern Kentucky University
Peter de Boves Harrington,
Ohio University
Jani Ingram,
Northern Arizona University
R. Scott Martin,
St. Louis University
Gary Rice,
College of William and Mary
Kathryn Severin,
Michigan State University
Dana Spence,
Michigan State University
Scott Waite,
University of Nevada, Reno

Agradecemos especialmente la asistencia del profesor David Zellmer, California State University, Fresno, quien fungió como el revisor especializado del libro. El amplio conocimiento de Dave sobre la química analítica, su estricto enfoque en los detalles y su habilidad para resolver problemas en hojas de cálculo son un activo para nuestro equipo. Estamos en deuda con Brian Walker, quien, cuando era estudiante del curso de Química Analítica de Dave, gustosamente reportó algunos errores que ni Dave ni nosotros habíamos detectado en la octava edición. La personalidad amable de Bryan, su talento académico y atención a los detalles inspiraron a Dave mientras trabajaba con nosotros en esta edición. Extendemos un agradecimiento especial a James Edwards de la St. Louis University por revisar todas las respuestas al final del libro a las preguntas y problemas. También agradecemos el valioso trabajo del profesor Bill Vining de la State University of New York, Oneonta, quien preparó varios tutoriales en línea, y a Charles Winters, quien contribuyó con varias de las fotografías incluidas en el texto y con la mayoría de las láminas a color.

Nuestro equipo de escritores goza de los servicios de una bibliotecóloga experta en referencias técnicas, la señora Janette Carver de la University of Kentucky Science Library. Ella nos ayudó de muchas formas en la producción de este libro, incluyendo la revisión de referencias, desarrollo de búsqueda de bibliografía y arreglos necesarios para préstamos interbibliotecarios. Apreciamos su gran capacidad, entusiasmo y buen humor.

Estamos muy agradecidos con varios de los integrantes del personal de Cengage, por el firme apoyo durante la producción de este texto. La incorporación del editor de adquisiciones Chris Simpson ha proporcionado un excelente liderazgo y aliento a lo largo del transcurso de este proyecto. Este es nuestro cuarto libro con la editora de desarrollo Sandi Kiselica. Como siempre, ella ha realizado un trabajo maravilloso supervisando y organizando el proyecto, manteniendo la continuidad y haciéndonos muchos comentarios y sugerencias importantes. En pocas palabras, ella es la mejor en esta área y sinceramente admiramos su trabajo. Agradecemos a nuestro editor de textos James Corrick por su consistencia y atención a los detalles. Su visión perspicaz y sus excelentes habilidades editoriales han contribuido significativamente a la calidad de este texto. Alicia Landsberg ha realizado un fino trabajo coordinando varios de los materiales auxiliares, y Jeremy Glover, nuestro investigador fotográfico, ha manejado todas las tareas asociadas con la adquisición de nuevas fotografías y ha garantizando los permisos para los gráficos.

La gerente de proyecto Erin Donahue de PreMediaGlobal mantuvo el proyecto en movimiento con recordatorios diarios y frecuentes actualizaciones del calendario mientras coordinaba el proceso completo de producción. Su homóloga en Cengage fue la gerente de contenido del proyecto Jennifer Risden, quien coordinó el proceso editorial. Finalmente, agradecemos a Rebecca Berardy, nuestra editora de medios de Cengage, por esta edición.

Esta es la primera edición de *Fundamentos de química analítica* escrita sin la habilidad, guía y consejo de nuestros coautores más experimentados Douglas A. Skoog y Donald M. West. Doug falleció en 2008 y Don lo siguió en 2011. Doug fue el tutor de Don cuando éste era estudiante de posgrado en la Universidad de Stanford, y juntos comenzaron a escribir textos sobre química analítica en la década de 1950. Juntos produjeron veinte ediciones de tres libros de altas ventas en un periodo de alrededor de cuarenta y cinco años. El amplio conocimiento de Doug de química analítica y sus habilidades como escritor consumado, en conjunto con la experiencia organizacional de Don y su atención a los detalles, conformaron un equipo extraordinario. Aspiramos a mantener el alto estándar de excelencia de Skoog y West mientras construimos sobre su legado. En honor a sus contribuciones manifiestas a la filosofía, organización y escritura de este y otros libros, hemos decidido escribir sus nombres sobre el título del texto. Desde la publicación de la octava edición, el equipo perdió a otra compañera, Judith B. Skoog, esposa de Doug, quien falleció en 2010. Judy era una editora asistente de clase mundial que transcribió y corrigió veinte ediciones de tres libros (y la mayoría de los manuales de profesores), totalizando más de 100,000 páginas. Echamos de menos su precisión, velocidad, tenacidad, buen humor y amistad en la producción de bellos manuscritos.

Finalmente, estamos profundamente agradecidos con nuestras esposas Vicki Holler y Nicki Crouch por sus consejos, paciencia y apoyo durante varios años de escritura de este texto y en la preparación de su producción.

F. James Holler
Stanley R. Crouch

Naturaleza de la química analítica

CAPÍTULO 1

La química analítica es una ciencia que se dedica a la medición, la cual está basada sobre un conjunto de ideas y métodos que son útiles en todos los campos de la ciencia, de la ingeniería y de la medicina. Algunos ejemplos interesantes que ejemplifican el poder y la importancia de la química analítica ya se han dado, están sucediendo y ocurrirán durante las exploraciones de Marte llevadas a cabo por los vehículos robóticos de exploración espacial (*rover*, por su acrónimo en inglés) de la NASA. El 4 de julio de 1997 la nave espacial *Pathfinder* liberó al robot *Sojourner* sobre la superficie de Marte. Los instrumentos analíticos recolectaron información sobre la composición química de las rocas y del suelo del planeta. Las investigaciones realizadas por los vehículos espaciales sugieren que Marte fue en algún momento un planeta cálido y húmedo que poseía agua en estado líquido en su superficie y vapor de agua en su atmósfera. En enero del 2004, los vehículos espaciales *Spirit* y *Opportunity* arribaron a la superficie de Marte para realizar una misión por tres meses. Uno de los resultados más importantes obtenidos por el espectrómetro de rayos X de partículas alfa (APXS, por sus siglas en inglés) y por el espectrómetro Mossbauer contenidos dentro del rover *Spirit* fue el hallazgo de depósitos concentrados de sílice y de altas concentraciones de carbonato en distintos sitios del planeta. El vehículo *Spirit* continuó explorando el planeta y transmitiendo datos hasta el 2010, superando las expectativas más optimistas. Aún más sorprendente es que el vehículo *Opportunity* continúa viajando sobre la superficie de Marte y hasta marzo del 2012 había recorrido más de 33 kilómetros, explorando y transmitiendo imágenes de cráteres, pequeñas colinas y otras características.

A finales del 2011 se lanzó el Laboratorio de Ciencia de Marte a bordo del vehículo *Curiosity*, el cual llegó a Marte el 6 de agosto del 2012 con una gran cantidad de instrumentos analíticos a bordo. El paquete de Química y Adquisición de Imágenes incluye un espectrómetro de rompimiento inducido por láser (LIBS, por sus siglas en inglés, véase el capítulo 28) y un microprocesador de imágenes



Laboratorio de Ciencia para Marte a bordo del vehículo espacial *Curiosity*

Curiosity capta el paisaje marciano desde el cráter Gale, agosto del 2012.

remoto. El instrumento LIBS será capaz de determinar la concentración de un gran número de elementos sin necesidad de preparar las muestras. El LIBS es capaz de identificar y determinar las concentraciones de elementos traza, las de elementos mayores o las de los menores, además de que puede detectar minerales hidratados. El paquete de análisis de muestras contiene un espectrómetro de masas de cuadrupolo (capítulo 29), un cromatógrafo de gases (capítulo 32) y un espectrómetro de láser sintonizable (capítulo 25). Las metas del paquete son las de buscar fuentes de compuestos de carbono, compuestos orgánicos importantes para la vida, la de caracterizar los estados químicos e isotópicos de varios elementos químicos, la de determinar la composición de la atmósfera marciana y la de buscar gases nobles e isótopos de algunos elementos ligeros.[1]

El **análisis cualitativo** revela la *identidad* de los elementos y compuestos en una muestra.

El **análisis cuantitativo** indica la *cantidad* de cada sustancia en una muestra.

Los **analitos** son los componentes que se determinan en una muestra.

Estos ejemplos demuestran que tanto la información cuantitativa como la cualitativa son importantes para llevar a cabo un análisis químico. El **análisis cualitativo** establece la identidad química de las especies químicas en una muestra. El **análisis cuantitativo** determina las cantidades relativas de estas especies, o **analitos**, en términos numéricos. Los datos de los diferentes espectrómetros en los robots proporcionan ambos tipos de información. Como suele ocurrir con otros instrumentos analíticos, el cromatógrafo de gases y el espectrómetro de masas incorporan un paso de separación que es una parte indispensable del proceso analítico. Con unos cuantos instrumentos analíticos, ejemplificados aquí por los experimentos realizados por el APXS y el LIBS, la separación química de los diferentes elementos contenidos en las rocas es innecesaria dado que estos métodos proporcionan información altamente selectiva. A lo largo del texto, se explorarán los métodos de análisis cuantitativo, los métodos de separación y los principios con los cuales operan estos aparatos. El análisis cualitativo es una parte necesaria en el paso de separación, y determinar la identidad de los analitos es esencial para poder llevar a cabo el análisis cuantitativo.

1A LA FUNCIÓN DE LA QUÍMICA ANALÍTICA

La química analítica se aplica ampliamente en la industria, la medicina y en todas las ciencias en general. Para mostrarlo, consideraremos algunos ejemplos. Las concentraciones de oxígeno y dióxido de carbono se determinan diariamente en millones de muestras de sangre a fin de diagnosticar y tratar diversas enfermedades. Las cantidades de hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono presentes en los gases emitidos por los automóviles se miden continuamente para determinar la eficiencia de los equipos que controlan dicha emisión de gases. Las mediciones cuantitativas de calcio ionizado en el suero ayudan a diagnosticar enfermedades de las glándulas paratiroides en los humanos. La determinación cuantitativa de nitrógeno en los alimentos permite determinar su contenido de proteína y, por consiguiente, su valor nutricional. El acero se analiza durante su producción a fin de ajustar las concentraciones de elementos como el carbono, níquel y cromo y poder darle la fuerza, dureza, resistencia a la corrosión y ductilidad requeridas. El contenido de mercaptano en el gas que se utiliza en el hogar se monitorea en forma continua para asegurar que el gas tenga un olor lo suficientemente desagradable para permitir que la gente perciba fugas peligrosas. Los agricultores llevan a cabo ciclos calendarizados de fertilización e irrigación para satisfacer las necesidades de las plantas durante la temporada de crecimiento; estas necesidades se determinan realizando análisis cuantitativos de las plantas y del suelo.

El análisis químico cuantitativo también desempeña una función vital en diferentes áreas de investigación, como la química, bioquímica, biología, geología, física y las demás ciencias. Por ejemplo, las mediciones cuantitativas de iones potasio, calcio y sodio en los fluidos de animales permiten que los fisiólogos estudien la función de estos iones en la conducción de señales nerviosas, así como en la contracción y relajación muscular. Los químicos dilucidan los mecanismos de las reacciones químicas a través de los estudios de

[1]Para detalles de la misión del Laboratorio Científico de Marte y del robot *Curiosity*, visite http://www.nasa.gov.

velocidad de reacción. La velocidad de consumo de reactivos o formación de productos en una reacción química se puede calcular a partir de mediciones cuantitativas realizadas en intervalos precisos de tiempo. Los científicos que estudian los materiales dependen casi por completo de los análisis cuantitativos de germanio cristalino y de silicio para llevar a cabo sus estudios sobre dispositivos semiconductores, cuyas impurezas deben estar en el intervalo de 1×10^{-6} a 1×10^{-9} por ciento. Los arqueólogos identifican las fuentes de los vidrios volcánicos (obsidiana) midiendo la concentración de algunos elementos menores en muestras obtenidas de distintos lugares. Este conocimiento permite trazar mapas de las rutas prehistóricas de intercambio de armas y herramientas fabricadas de obsidiana.

Muchos químicos, bioquímicos y químicos médicos dedican grandes cantidades de tiempo en el laboratorio para obtener información cuantitativa acerca de los sistemas que consideran importantes e interesantes. La función central que desempeña la química analítica en estas actividades y en muchas otras se ilustra en la **figura 1.1**. Todas las ramas de la química se fundamentan sobre las ideas y técnicas de la química analítica. La química analítica tiene una influencia similar en muchas otras áreas de la ciencia, tal como se ilustra en el diagrama. Comúnmente, se considera a la química como *la ciencia central*; su

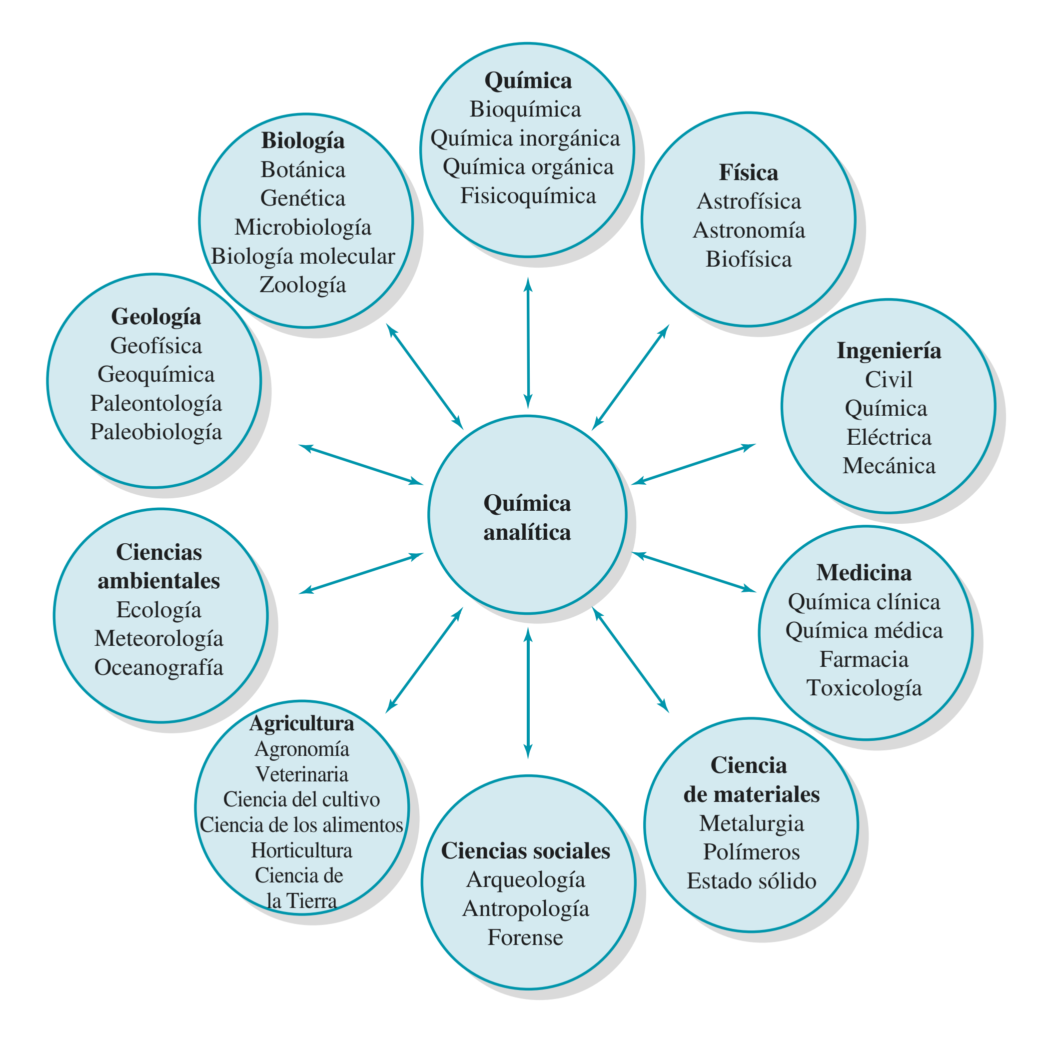


Figura 1.1 Relación entre la química analítica, otras ramas de la química y demás ciencias. La posición central de la química analítica en el diagrama subraya su importancia y amplitud de sus interacciones con muchas otras disciplinas.

sitio en la parte central superior y la posición central de la química analítica en la figura enfatizan su importancia. La naturaleza interdisciplinaria del análisis químico la convierte en un instrumento esencial para los laboratorios médicos, industriales, gubernamentales y académicos alrededor del mundo.

1B MÉTODOS ANALÍTICOS CUANTITATIVOS

Los resultados de un análisis cuantitativo típico se calculan a partir de dos medidas. La primera medida es la masa o el volumen de la muestra que se está analizando. La segunda es la medida de una cantidad proporcional a la del analito en la muestra, como su masa, volumen, intensidad luminosa o carga eléctrica. Esta segunda medida generalmente completa el análisis y, por lo común, se utiliza la naturaleza de dicha medida para clasificar los métodos analíticos. En los **métodos gravimétricos** se determina la masa de un analito o de algún compuesto químico relacionado con él. En los **métodos volumétricos** se mide el volumen de una disolución (o solución) que contiene suficiente reactivo para reaccionar completamente con el analito. En los **métodos electroanalíticos** se miden propiedades eléctricas como el potencial, la corriente, la potencia, la resistencia y la cantidad de carga eléctrica. En los **métodos espectroscópicos** se explora la interacción que existe entre la radiación electromagnética y los átomos o moléculas del analito, así como la emisión de radiación electromagnética por los analitos. Finalmente, en un grupo misceláneo de métodos se miden cantidades como la relación masa-carga en un ion mediante espectrometría de masas, la tasa de decaimiento radiactivo, el calor de la reacción, la velocidad de ésta, la conductividad térmica de una muestra, así como su actividad óptica y sus índices de refracción.

1C EL ANÁLISIS CUANTITATIVO TÍPICO

Un análisis cuantitativo típico incluye una secuencia de pasos que se muestran en el diagrama de flujo de la **figura 1.2**. En algunas casos se pueden omitir uno o más de ellos. Por ejemplo, si una muestra está en estado líquido, se puede omitir el paso de disolución. Los capítulos 1 al 34 se enfocan en los últimos tres pasos de la figura 1.2. Durante una medición se determina una de las propiedades físicas mencionadas en la sección 1B. En el paso de cálculo se busca la cantidad relativa del analito presente en las muestras. En el paso final se evalúa la calidad de los resultados y se calcula su confiabilidad.

En los siguientes párrafos se presenta un breve panorama de cada uno de los pasos que se muestran en la figura 1.2. Posteriormente, se presenta el estudio de un caso para ilustrar la manera en la que se emplean estos pasos para resolver un problema analítico práctico y muy importante. Los detalles de este estudio anuncian varios de los métodos e ideas que explorará conforme estudia química analítica.

1C.1 Selección de un método

El primer paso esencial de cualquier análisis cuantitativo es la selección de un método, como se muestra en la figura 1.2. La elección suele ser difícil y requiere tanto experiencia como intuición. Una de las primeras preguntas que deben considerarse en el proceso de selección es el nivel de exactitud que se requiere para el análisis. Por desgracia, para conseguir resultados altamente confiables se necesita invertir mucho tiempo. Para seleccionar un método adecuado se deben siempre tomar en cuenta tanto la confiabilidad como el tiempo y dinero disponibles para el análisis.

Una segunda consideración relacionada con aspectos económicos es el número de muestras que serán analizadas. Si se analizará un gran número de muestras, es importante tomarse el tiempo necesario para llevar a cabo tareas preliminares como el ensamblado y calibración

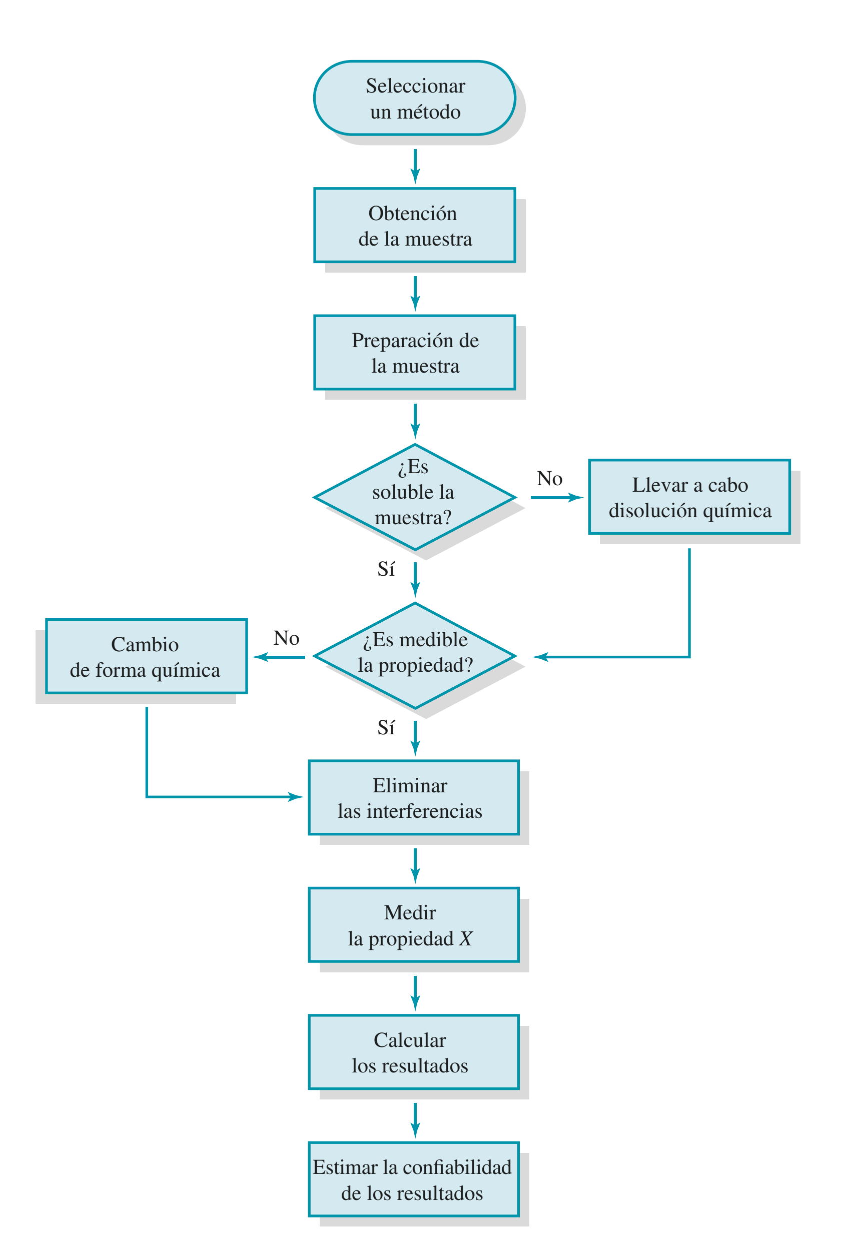


Figura 1.2 Diagrama de flujo que muestra los pasos de un análisis cuantitativo. Hay un número de rutas posibles a lo largo de estos pasos. El ejemplo más simple está representado por la ruta vertical central, en la cual se selecciona un método, se obtiene la muestra y se prepara, se disuelve la mezcla en un disolvente (o solvente) adecuado, se mide una propiedad del analito, se calculan los resultados y se estima la confiabilidad de los mismos. Dependiendo de la complejidad de la muestra y del método de elección, puede ser necesario seguir otras rutas.

de instrumentos y equipos, así como la preparación de disoluciones (o soluciones) estándar. Si solo se analizará una muestra o unas cuantas, será más adecuado seleccionar los procedimientos que minimicen el tiempo invertido en dichos pasos preliminares.

Finalmente, la complejidad de la muestra y su número de componentes, en mayor o menor medida, siempre influyen en la selección del método.

1C.2 Obtención de la muestra

Como se ilustra en la figura 1.2, el segundo paso en un análisis cuantitativo es la obtención de la muestra. Para producir información significativa, el análisis debe llevarse a cabo en una muestra que tenga la misma composición que el resto del material a partir del cual se obtuvo. Cuando este material es grande y **heterogéneo**, se necesita de un mayor esfuerzo para obtener una muestra representativa. Considere, por ejemplo, el carro de un tren que contiene un cargamento de 25 toneladas de mena de plata. El comprador y el

Un material es **heterogéneo** si las partes que lo constituyen pueden ser distinguidas a simple vista o con ayuda de un microscopio. El carbón, los tejidos animales y el suelo son heterogéneos.



vendedor deben estar de acuerdo en el precio de venta, el cual será establecido principalmente por el contenido de plata en el cargamento. La mena por sí misma es heterogénea y está formada por muchos trozos que son diferentes tanto en su tamaño como en su contenido de plata. Para realizar el **ensayo** con este cargamento se va a tomar una muestra que pesa un gramo aproximadamente. Para que el análisis sea significativo, la composición de esta pequeña muestra debe ser representativa de las 25 toneladas (aproximadamente 22,700,000 g) de mena en el cargamento. Aislar un gramo de material que represente con exactitud la composición promedio de los casi 23,000,000 g de material es una tarea difícil que requiere la manipulación sistemática del cargamento entero. El **muestreo** es el proceso a través del cual se recolectan pequeñas cantidades de masa de un material cuya composición representa de manera precisa la composición del material que está siendo muestreado. El muestreo se discute en más detalle en el capítulo 8.

Un **ensayo** es el proceso para determinar qué cantidad de una muestra es el material indicado por su nombre. Por ejemplo, una aleación de zinc se ensaya para el contenido de zinc y este ensayo es un valor numérico particular.

La colecta de especímenes a partir de fuentes biológicas representa un segundo tipo de problema para el muestreo. Muestrear sangre humana para determinar la cantidad de gases disueltos en ella ilustra la dificultad para adquirir muestras representativas a partir de un sistema biológico complejo. La concentración de oxígeno y dióxido de carbono en la sangre depende de una gran cantidad de variables fisiológicas y ambientales. Por ejemplo, aplicar incorrectamente un torniquete o flexionar la mano puede provocar fluctuaciones en la concentración de oxígeno en la sangre de un paciente. Dado que los médicos toman decisiones de vida o muerte basándose sobre los resultados de los análisis de gases en la sangre, se han desarrollado procedimientos estrictos para muestrear y transportar dichas muestras al laboratorio clínico. Estos procedimientos aseguran que la muestra representa el estado del paciente en el momento en que fue recolectada y, además, permiten preservar la integridad de la muestra hasta el momento en que se analiza.

Podemos *analizar* muestras y *determinar* sustancias. Por ejemplo, una muestra de sangre se analiza para determinar la concentración de varias sustancias como gases o glucosa sanguíneos en los dos casos. Por lo tanto, hablamos de la determinación de gases o glucosa sanguíneos en los dos casos, *no* del análisis de gases y glucosa en la sangre.

Muchos problemas de muestreo son mucho más fáciles de resolver que los descritos anteriormente. Aunque el muestreo sea simple o sea complejo, el analista debe siempre asegurarse de que la muestra que llega al laboratorio sea representativa de la entidad muestreada antes de llevar a cabo el análisis. El muestreo es a menudo el paso más difícil en el análisis y es la mayor fuente de errores analíticos. La confiabilidad de los resultados finales del proceso analítico nunca será más alta que la del muestreo.

1C.3 Preparación de la muestra

Como se muestra en la figura 1.2, el tercer paso en un análisis es la preparación de la muestra. Bajo ciertas condiciones, no se requiere ninguna preparación previa de la muestra antes del paso de medición. Por ejemplo, una vez que se toma una muestra de agua de un río, de un lago o del océano, el pH de la muestra puede determinarse directamente. En la mayoría de las circunstancias, la muestra debe prepararse de maneras distintas antes de que se analice. El primer paso en el procesamiento de una muestra es a menudo el de prepararla para que sea analizada en el laboratorio.

Preparación de una muestra de laboratorio

Una muestra de laboratorio en estado sólido se tritura para disminuir el tamaño de sus partículas, se mezcla para asegurar su homogeneidad y se almacena por diferentes periodos antes de ser analizada. La absorción o la pérdida de agua puede ocurrir durante cada paso del análisis, dependiendo de la humedad en el ambiente. Dado que cualquier ganancia o pérdida de agua cambia la composición química de los sólidos, es una buena idea secar las muestras justo antes de comenzar el análisis. De manera alternativa, el contenido de humedad en una muestra puede determinarse en cualquier punto del análisis por medio de un procedimiento analítico independiente.

Las muestras líquidas presentan problemas similares durante la etapa de preparación de la muestra, aunque estos presentan pequeñas diferencias. Si una muestra líquida se almacena en un contenedor abierto, el disolvente puede evaporarse y cambiar la concentración del analito. Si el analito es un gas disuelto en un líquido, como en el ejemplo de los gases en la sangre, el contenedor en el que se guarda la muestra debe estar almacenado dentro de un segundo contenedor sellado, de ser posible durante todo el proceso analítico, a fin de evitar su contaminación por gases atmosféricos. En algunos casos extraordinarios, la medición y el manejo de la muestra se hacen en atmósferas inertes para preservar la integridad de la muestra.

Definición de las muestras réplica

Muchos análisis químicos se llevan a cabo utilizando **muestras réplica** o **réplicas** cuyas masas o volúmenes se determinan por mediciones cuidadosas utilizando balanzas analíticas o dispositivos volumétricos precisos. Hacer réplicas mejora la calidad de los resultados y brinda una medida de su confiabilidad. Las mediciones cuantitativas de las réplicas generalmente son promediadas y los resultados son sometidos a diferentes pruebas estadísticas para establecer su confiabilidad.

Las **muestras réplica,** o **réplicas**, son porciones de un material de aproximadamente el mismo tamaño a las cuales se les aplica un procedimiento analítico al mismo tiempo y de la misma manera.

Preparación de disoluciones: cambios físicos y químicos

La mayoría de los análisis se hace en disoluciones de la muestra preparadas con un disolvente adecuado. De manera ideal, el disolvente debe disolver por completo la muestra, incluyendo al analito, de manera rápida y total. Estas condiciones de disolución deben ser lo suficientemente suaves para que no ocurran pérdidas del analito. En el diagrama de flujo de la figura 1.2, se pregunta si la muestra es soluble en el disolvente de elección. Desafortunadamente, muchos de los materiales que deben analizarse son insolubles en los disolventes que se emplean de manera común. Algunos ejemplos incluyen los silicatos minerales, polímeros de alta masa molecular y algunos especímenes de tejido animal. Con tales sustancias se debe seguir el diagrama hacia el cuadro de la derecha para hacer química un poco más agresiva. Convertir el analito en los materiales ya mencionados en una forma soluble es por lo común la parte más difícil y tardada del proceso analítico. Puede ser que la muestra necesite ser calentada en disoluciones acuosas de ácidos fuertes, bases fuertes, agentes oxidantes, agentes reductores o una combinación de estos reactivos. Puede ser necesario quemar la muestra en aire o en oxígeno o llevar a cabo fusiones a altas temperaturas de la muestra en presencia de varios flujos. Una vez que el analito es soluble se puede preguntar si la muestra tiene alguna

propiedad que sea proporcional a la concentración de analito y, entonces, se puede llevar a cabo la medición. Si no, es posible que se necesiten algunos otros pasos químicos, como se muestra en la figura 1.2, para convertir el analito en una forma que sea adecuada para el paso de medición. Por ejemplo, para determinar la cantidad de manganeso en el acero, se debe oxidar el manganeso a MnO_4^- antes de medir la absorbancia de la disolución coloreada (véase el capítulo 26). En este punto del análisis es posible pasar directamente al paso de medición, aunque es más común que esto no suceda, ya que se deben eliminar las interferencias de la muestra antes de hacer mediciones, como se ilustra en el diagrama de flujo.

1C.4 Eliminación de interferencias

Una vez que se tiene la muestra en disolución y que se ha convertido el analito a una forma adecuada para ser medido, el paso siguiente es eliminar todas aquellas sustancias de la muestra que pueden interferir en las mediciones (véase la figura 1.2). Pocas propiedades físicas o químicas importantes en el análisis químico son únicas para una especie química. Es más común que las reacciones utilizadas y las propiedades que se miden sean características de un grupo de elementos o compuestos. Las especies químicas diferentes del analito que afectan la medición final se conocen como **interferencias**, o **interferentes**. Antes de llevar a cabo la medición final, hay que diseñar un esquema para separar a los analitos de las interferencias. No hay reglas establecidas ni sencillas para eliminar las interferencias. Este problema puede ser un aspecto demandante dentro del análisis. Los capítulos 31 al 34 describen en detalle algunos métodos de separación.

Una **interferencia,** o **interferente,** es una especie química que causa un error en el análisis al aumentar o atenuar la magnitud que se está midiendo.

1C.5 Calibración y medición de la concentración

Todos los resultados analíticos dependen de la medición final X de una propiedad física o química del analito, tal como se muestra en la figura 1.2. Esta propiedad debe variar de manera conocida y reproducible con la concentración c_A del analito. De manera ideal, la medición de una propiedad dada es directamente proporcional a la concentración del analito, esto es,

$$c_A = kX$$

donde k es una constante de proporcionalidad. Con algunas pocas excepciones, los métodos analíticos requieren la determinación empírica de k con estándares químicos para los cuales la c_A se conoce.[2] El proceso para determinar k es, por lo tanto, un paso crucial en la mayoría de los análisis; este proceso se conoce como **calibración**. Los métodos de calibración se abordan más en detalle en el capítulo 8.

La **matriz**, o **matriz de la muestra**, es el conjunto de todos los componentes en la muestra que contienen un analito.

Las técnicas o reacciones que son útiles para un solo analito se conocen como **específicas**. Las técnicas o reacciones que funcionan para unos cuantos analitos son **selectivas**.

La **calibración** es el proceso mediante el cual se determina la proporcionalidad entre la concentración de un analito y la cantidad medida.

1C.6 Cálculo de los resultados

Calcular las concentraciones de un analito a partir de datos experimentales es relativamente fácil, particularmente con la ayuda de computadoras. Este paso aparece como el penúltimo en la ruta central del diagrama de flujo de la figura 1.2. Estos cálculos se basan tanto sobre los resultados experimentales de los datos recolectados en la etapa de medición como sobre las características de los instrumentos de medición y la estequiometría de la reacción analítica. Ejemplos de estos cálculos aparecen a lo largo del libro.

1C.7 Evaluación de los resultados mediante la estimación de su confiabilidad

Como paso final, la figura 1.2 muestra que los resultados analíticos están completos solamente cuando su confiabilidad ha sido calculada. El experimentador debe proveer alguna medida de la incertidumbre asociada con el cálculo de los resultados si pretende que los

[2] Dos excepciones son los métodos gravimétricos (tratados en el capítulo 12) y los métodos culombimétricos (discutidos en el capítulo 22). En ambos métodos, la k se puede calcular a partir de constantes físicas conocidas.

datos tengan validez. En los capítulos 5, 6 y 7 se presentan métodos detallados para llevar a cabo este importante paso final del proceso analítico.

Un resultado analítico sin una estimación de confiabilidad no tiene ninguna validez.

1D LA FUNCIÓN INTEGRAL DEL ANÁLISIS QUÍMICO: SISTEMAS DE CONTROL POR RETROALIMENTACIÓN

La química analítica no suele ser un fin por sí misma, sino que forma parte de un panorama más amplio en el cual los resultados analíticos pueden ser utilizados para controlar la salud de un paciente, para controlar la cantidad de mercurio en el pescado, para supervisar la calidad de un producto, para determinar el estado de una síntesis o para encontrar si hay vida en Marte. El análisis químico es la herramienta de medición en todos estos ejemplos y en muchos otros casos. Como ejemplo se va a considerar la función del análisis cuantitativo en la determinación y control de la concentración de glucosa en la sangre. El diagrama de flujo de la **figura 1.3** ilustra el proceso. Los pacientes que sufren de diabetes mellitus y que dependen de la insulina desarrollan hiperglucemia, la cual se manifiesta como una concentración alta de glucosa en la sangre y que es superior a los niveles normales que van de los 65 a 100 mg/dL. El ejemplo comienza estableciendo que la concentración de glucosa en la sangre debe ser menor que 100 mg/dL. Muchos pacientes deben monitorear los niveles de concentración de glucosa en la sangre llevando muestras a un laboratorio clínico para que sean analizadas o midiendo ellos mismos estos niveles mediante un aparato electrónico portátil que determina la concentración de glucosa en la sangre.

El primer paso en el proceso de monitoreo es determinar el estado real del paciente recolectando una muestra de sangre para medir sus niveles de glucosa. Se obtienen los resultados y posteriormente se compara el estado real del paciente con el estado deseado, como se muestra en la figura 1.3. Si la medición de glucosa en la sangre excede los 100 mg/dL, el nivel de insulina del paciente, que es una cantidad controlable, se incrementa mediante una inyección o mediante administración oral. Se espera un tiempo para dejar que la insulina haga su efecto y, a continuación, se vuelve a determinar el nivel de glucosa en la sangre para conocer si el estado deseado se alcanzó. Si, por el contrario, el nivel de glucosa en la sangre está por debajo del umbral, significa que los niveles de insulina se han mantenido

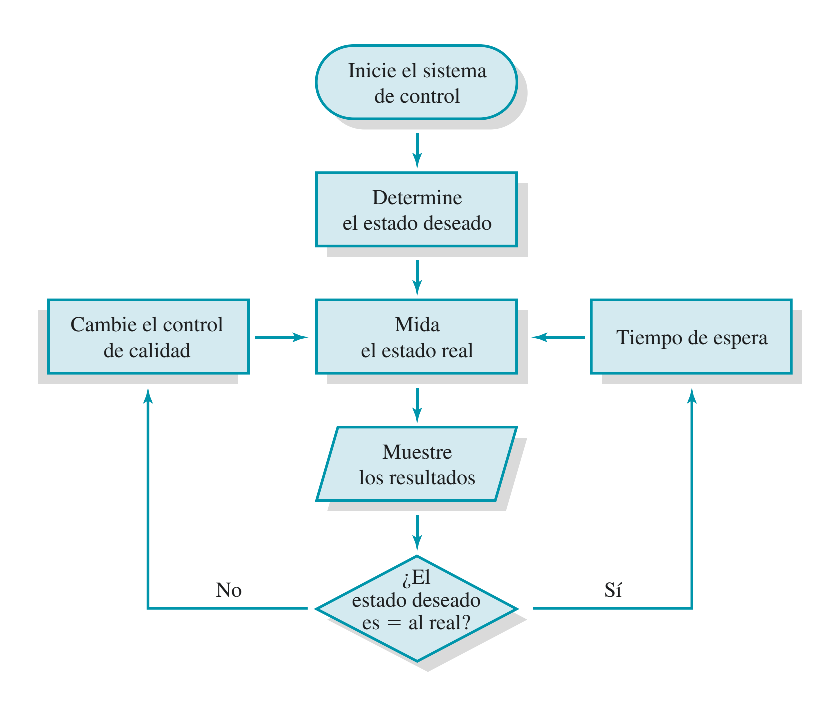


Figura 1.3 Diagrama de flujo de un sistema de retroalimentación. Se define el estado deseado del sistema, el estado real se mide y los dos estados se comparan. La diferencia entre los dos estados se usa para modificar una cantidad controlable que cambia el estado del sistema. Se llevan a cabo de nuevo mediciones cuantitativas en el sistema y la comparación se repite. La nueva diferencia entre el estado real y el estado deseado se usa de nuevo para cambiar el estado del sistema, de ser necesario. El proceso proporciona monitoreo continuo y retroalimentación para mantener la cantidad controlable y, por lo tanto, el estado real en niveles apropiados. El texto describe el monitoreo y control de la glucosa en la sangre como ejemplo de un sistema de control por retroalimentación.

y que el paciente no requiere más insulina. Después de un tiempo de espera se vuelve a medir de nuevo el nivel de glucosa en la sangre, y el ciclo se repite. En esta forma, el nivel de insulina en la sangre del paciente y, en consecuencia, el nivel de glucosa en la sangre se mantiene en el valor crítico o en concentraciones por debajo de este, lo que mantiene bajo control el metabolismo del paciente.

El proceso de medición continua y control es comúnmente denominado **sistema de retroalimentación**, y el ciclo de medición, comparación y control se conoce como **ciclo de retroalimentación**. Estas ideas son ampliamente aplicadas en sistemas biológicos y biomédicos, sistemas mecánicos y en electrónica. Desde la medición al control de la concentración de manganeso en el acero hasta el hecho de mantener los niveles apropiados de cloro en una alberca, el análisis químico desempeña una función central en un amplio intervalo de sistemas.

ARTÍCULO 1.1

Muerte de venados: el estudio de un caso que ilustra el uso de la química analítica para resolver un problema de toxicología

La química analítica es un instrumento muy poderoso para la investigación ambiental. En este recuadro se describe el estudio de un caso en el cual el análisis químico cuantitativo se utilizó para determinar el agente responsable de las muertes de un gran número de venados cola blanca en una población de venados que habita en una reserva de vida silvestre de un parque nacional en el área de Kentucky, Estados Unidos. Se empieza describiendo el problema y posteriormente se muestra la manera en la que se utilizaron los pasos ilustrados en la figura 1.2, para resolver el problema analítico. Este estudio del caso muestra la manera en la que se puede usar el análisis químico en un contexto muy amplio como parte del sistema de control por retroalimentación ilustrado en la figura 1.3.



Los venados cola blanca han proliferado en muchas regiones de los Estados Unidos.

El problema

El incidente comenzó cuando un guardabosque encontró muerto a un venado cola blanca cerca de un estanque en terrenos del Área Recreativa Nacional de los Lagos en el oeste de Kentucky. El guardabosque solicitó la ayuda de un químico del laboratorio estatal de diagnóstico veterinario para encontrar la causa de la muerte y con esto evitar más muertes.

El guardabosque y el químico inspeccionaron cuidadosamente el área donde el cadáver de un venado había sido encontrado. Dado el avanzado estado de descomposición del cuerpo, no se pudo recolectar muestras frescas de los órganos del animal. Unos días después, el guardabosque encontró a otros dos venados muertos en un área cercana. El químico fue llamado al sitio de las muertes, donde el guardabosque subió el cuerpo de uno de los venados a la cajuela de un camión para transportarlo al laboratorio de diagnóstico veterinario. Los investigadores llevaron a cabo una cuidadosa inspección de la superficie que rodeaba el área para buscar pistas que pudieran establecer la causa de las muertes.

La búsqueda abarcó aproximadamente dos acres de tierra alrededor del estanque. Los investigadores notaron que el pasto que rodeaba los postes de luz cercanos estaba marchito y descolorido. Especularon que un herbicida había sido utilizado en el pasto. Un ingrediente común en los herbicidas es el arsénico en una o varias formas químicas distintas, que incluyen al trióxido de arsénico, arsenito de sodio, metanoarsenato monosódico y metanoarsenato disódico. El último compuesto es la sal disódica de ácido metanoarsénico, $CH_3AsO(OH)_2$, el cual es altamente soluble en agua y, por lo tanto, se usa como componente activo en muchos herbicidas. La actividad herbicida del metanoarsenato disódico se debe a su alta reactividad con los grupos sulfhidrilo (S—H) presentes en el aminoácido cisteína. Cuando la cisteína en las enzimas vegetales reacciona con compuestos del arsénico, la función enzimática se inhibe y la planta muere por casualidad. Desafortunadamente, en animales los compuestos del arsénico tienen efectos químicos similares. Los investigadores, por lo tanto, colectaron muestras del pasto decolorado para hacer pruebas junto con las muestras de los órganos del venado. Planearon analizar las muestras para comprobar la presencia de compuestos de arsénico y, si estaba presente, determinar su concentración en las muestras.

Selección de un método

Un esquema para la determinación cuantitativa de arsénico en muestras biológicas se puede encontrar en los métodos publicados por la Asociación de Químicos Analíticos Oficiales (AOAC, por sus siglas en inglés).[3] En este método, el arsénico se destila como arsina, AsH_3, y posteriormente se determina su concentración por métodos colorimétricos.

Procesamiento de la muestra: obtención de muestras representativas

De vuelta al laboratorio, se hizo la necropsia del venado y se extrajeron sus riñones para analizarlos. Se escogieron los riñones porque el supuesto agente patógeno (arsénico) se elimina rápidamente del animal a través del tracto urinario.

Procesamiento de la muestra: preparación de la muestra para el laboratorio

Cada riñón se cortó en pedazos y fue homogeneizado en una licuadora de alta velocidad. Este paso sirvió para reducir el tamaño de las muestras de tejido y para homogeneizar la muestra resultante.

Procesamiento de la muestra: definición de las muestras réplica

Tres muestras de 10 gramos del riñón de cada venado se colocaron en un crisol de porcelana. Estas muestras sirvieron como réplicas para el análisis.

El hacer química: disolución de las muestras

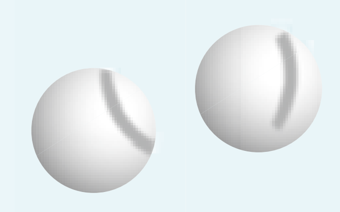
Para obtener una disolución acuosa para el análisis, fue necesario convertir la matriz orgánica de la muestra en dióxido de carbono y agua, para lo que se usó un proceso de incineración seca. Ese proceso involucró el calentamiento cuidadoso del crisol con la muestra sobre una flama directa hasta que la muestra dejó de humear. Posteriormente, el crisol se dejó por dos horas en un horno calentado a 555 °C. La incineración seca sirvió para liberar al analito de la materia orgánica y convertirlo a pentóxido de arsénico. La muestra sólida y seca dentro de cada crisol se disolvió en HCl diluido, para convertir el As_2O_5 a H_3AsO_4 soluble.

Eliminación de las interferencias

El arsénico puede separarse de otras sustancias que pueden interferir en el análisis convirtiéndolo a arsina, AsH_3: un gas tóxico e incoloro que se forma cuando una disolución de H_3AsO_3 se trata con zinc. Las disoluciones preparadas a partir de las muestras provenientes del venado y del pasto se combinaron con Sn^{2+} y una pequeña cantidad del ion yoduro para catalizar la reducción de H_3AsO_4 a H_3AsO_3 de acuerdo con la siguiente reacción:

$$H_3AsO_4 + SnCl_2 + 2HCl \rightarrow H_3AsO_3 + SnCl_4 + H_2O$$

[3] *Official Methods of Analysis*, 18a. ed., Method 973.78, Washington, DC: Association of Official Analytical Chemists, 2005.



A lo largo del libro le presentaremos modelos de algunas moléculas que son importantes para la química analítica. En la imagen previa se muestra la arsina, AsH_3. Esta es un gas extremadamente tóxico, incoloro y con un desagradable olor a ajo. Los métodos analíticos que involucran la generación de arsina deben ser llevados a cabo con mucha precaución y con una ventilación adecuada.

El H_3AsO_3 se convirtió entonces a AsH_3 por la adición de zinc metálico, como se muestra a continuación:

$$H_3AsO_3 + 3Zn + 6HCl \rightarrow AsH_3(g) + 3ZnCl_2 + 3H_2O$$

La reacción completa se llevó a cabo en matraces equipados con un tapón acoplado a un tubo de salida, de manera que la arsina pudiera ser recolectada en la disolución absorbente, como se muestra en la **figura 1A.1**. Este arreglo aseguraba que las interferencias se quedaran en el matraz y que únicamente la arsina fuera recolectada en contenedores transparentes especiales llamados *cubetas*.

La arsina que llega en forma de burbujas a la disolución dentro de la cubeta reacciona con dietilditiocarbamato de

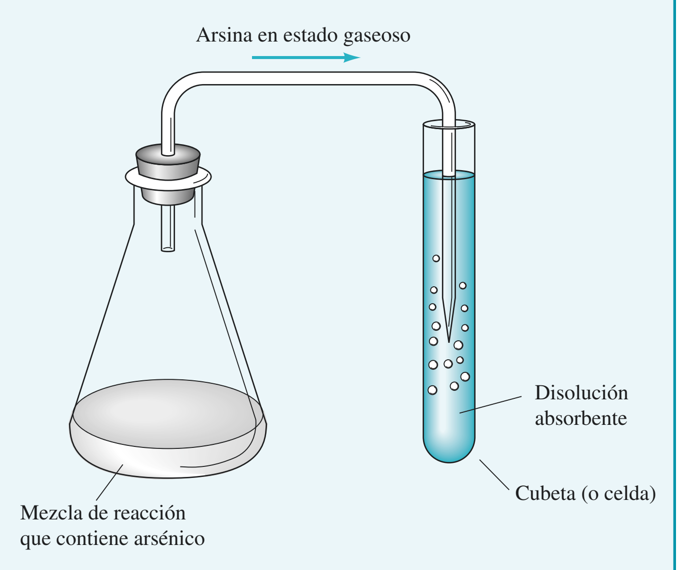
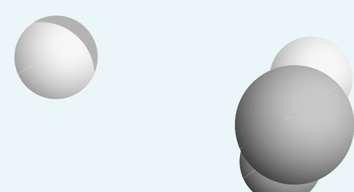


Figura 1A.1 El aparato para generar arsina, AsH_3, se construye con facilidad.

(continúa)

plata para formar un compuesto colorido complejo de acuerdo con la siguiente ecuación:



Modelo molecular del dietilditiocarbamato. Este compuesto es un reactivo analítico utilizado para determinar el arsénico.

$$AsH_3 + 6Ag^+ + 3\left[\begin{matrix} C_2H_5 \\ \quad \end{matrix} \!\!\!\! \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} N - C \begin{matrix} \overset{..}{=}S \\ \underset{..}{-}S \end{matrix}\right]^- \longrightarrow As\left[\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\! N - C \begin{matrix} =S \\ -S \end{matrix}\right]_3 + 6Ag + 3H^+$$

Medición de la cantidad del analito

La cantidad de arsénico en cada muestra se determinó midiendo la intensidad del rojo que apareció en las cubetas, utilizando un instrumento llamado *espectrofotómetro*. Como se muestra en el capítulo 26, un espectrofotómetro provee un número llamado **absorbancia**, la cual es directamente proporcional a la intensidad del color. La intensidad del color es proporcional, a su vez, a la concentración de la especie química responsable del color. Para usar la absorbancia con fines analíticos, se debe generar una curva de calibración midiendo la absorbancia de varias disoluciones que contienen concentraciones conocidas del analito. En la parte superior de la **figura 1A.2** se muestra que el color se vuelve más intenso a medida que el contenido de arsénico en los estándares aumenta desde 0 a 25 partes por millón (ppm).

Cálculo de la concentración

Las absorbancias de las disoluciones estándar que contienen concentraciones conocidas de arsénico se grafican para producir una curva de calibración, que se muestra en la parte baja de la figura 1A.2. Cada línea vertical entre la parte alta y baja de la figura 1A.2 conecta cada disolución con su punto correspondiente en la gráfica. La intensidad del color de cada disolución se representa por su absorbancia, la cual se grafica en el eje vertical de la curva de calibración. Hay que notar que la absorbancia se incrementa de 0 a 0.72 a medida que la concentración de arsénico aumenta de 0 a 25 partes por millón. La concentración de arsénico en cada disolución estándar corresponde a las líneas verticales en la cuadrícula de la curva de calibración, como se muestra. Esta curva se usa entonces para determinar la concentración de las dos disoluciones de concentración desconocida en la derecha. Primero se buscan las absorbancias de las disoluciones desconocidas en el eje de absorbancia de la gráfica, para después buscar la concentración a la que corresponden dichas absorbancias en el eje de las concentraciones. Las líneas que van de las cubetas a la curva de calibración muestran que la concentración de arsénico en las dos muestras provenientes de los venados era de 16 y 22 ppm, respectivamente.

El arsénico en el tejido renal de un animal es tóxico a niveles superiores a las 10 ppm, por lo que era probable que el venado muriera por la ingesta de un compuesto de arsénico. Los análisis demostraron también que las muestras de pasto contenían aproximadamente 600 ppm de arsénico; este nivel muy alto de arsénico sugirió que el pasto había sido rociado con un herbicida que contenía arsénico. Los investigadores concluyeron que la causa probable de la muerte de los venados fue la ingesta de pasto envenenado.

Estimación de la confiabilidad de los datos

Los datos de estos experimentos se analizaron utilizando los métodos estadísticos descritos en los capítulos 5 a 8. Se calculó el promedio de las absorbancias para cada disolución estándar de arsénico y para las muestras provenientes de los venados. El promedio de absorbancia de las réplicas es una medida más confiable de la concentración de arsénico que la de una sola medición. El análisis de mínimos cuadrados de los datos estándares (véase la sección 8D) se usó para encontrar la mejor línea recta que se ajusta a los puntos y se usó también para calcular las concentraciones de las muestras desconocidas, así como sus incertidumbres estadísticas y los límites de confianza.

Conclusión

En este análisis, la formación de un compuesto altamente colorido producto de la reacción sirvió tanto para confirmar la probable presencia de arsénico como para brindar una estimación confiable de la concentración de este elemento en el venado y en el pasto. Basándose sobre estos resultados, los investigadores recomendaron que se suspendiera el uso de herbicidas con arsénico, para proteger a los venados y a otros animales que pudieran ingerir plantas ahí.

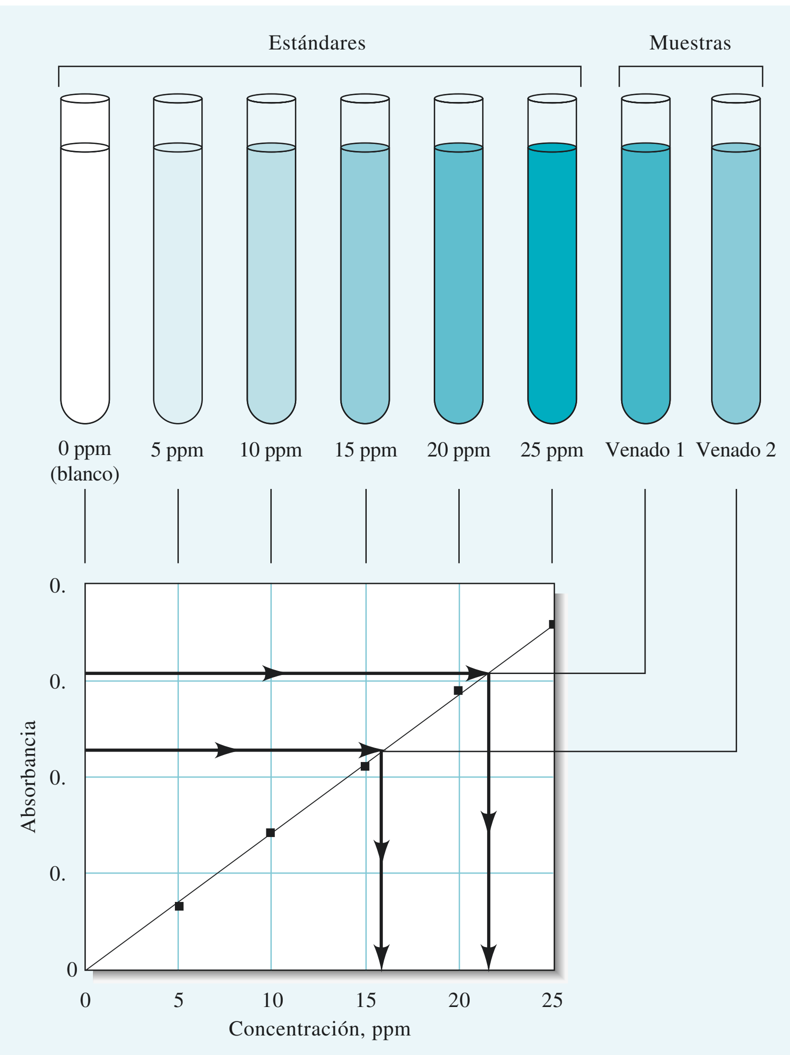


Figura 1A.2 Construcción y uso de una curva de calibración para determinar la concentración de arsénico. Las absorbancias de las disoluciones en las cubetas se miden utilizando un espectrofotómetro. Los valores de absorbancia se grafican después contra las concentraciones en las disoluciones de las cubetas, como se ilustra en la gráfica. Finalmente, las concentraciones de las disoluciones desconocidas se leen a partir de la gráfica, como se muestra por las flechas negras.

El estudio de caso en el artículo 1.1 ejemplifica la manera en la que el análisis químico se usa para la identificación y determinación de químicos peligrosos en el ambiente. Muchos otros métodos e instrumentos de la química analítica se utilizan de manera rutinaria para proveer información vital en estudios ambientales y toxicológicos de este tipo. El diagrama de flujo de la figura 1.3 puede aplicarse a este estudio de caso. El estado deseado es una concentración de arsénico que esté debajo del nivel tóxico. Los análisis químicos se usan para determinar el estado real, o la concentración de arsénico en el ambiente, y este valor se compara con la concentración deseada. La diferencia se usa entonces para determinar las acciones requeridas (como disminuir el uso de pesticidas con arsénico) para asegurar que los venados no se envenenen por las grandes concentraciones de arsénico en el ambiente, que, en este ejemplo, es el sistema de control. Muchos otros ejemplos se dan a lo largo del texto y en recuadros en todo el libro.



PARTE I

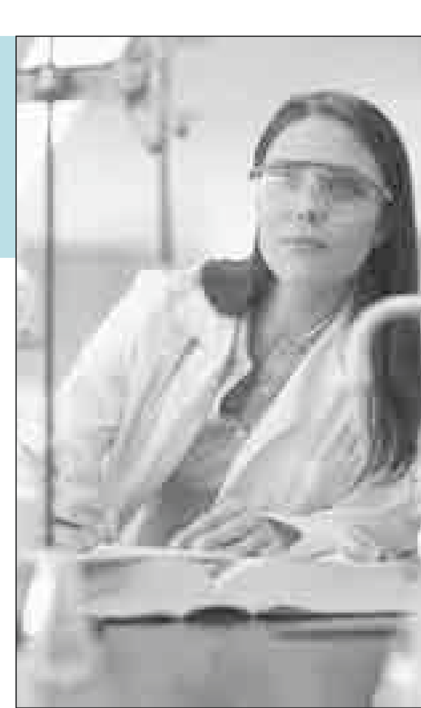
Herramientas de la química analítica

Sustancias químicas, aparatos y operaciones unitarias de la química analítica



CAPÍTULO 2

En el corazón de la química analítica se encuentra un núcleo de un conjunto de operaciones y de equipo. Este conjunto es necesario para el trabajo en el laboratorio y sirve como base para su crecimiento y desarrollo. En esta fotografía, se muestra a una estudiante anotando los registros de los datos de una valoración en una libreta de laboratorio durante un experimento en el cual se determina la cantidad de nitrógeno en una muestra de materia orgánica.



© Fuse/Geometrized/JupiterImages

En este capítulo presentaremos las herramientas, técnicas y sustancias químicas utilizadas por los químicos analíticos. El desarrollo de estas herramientas comenzó hace más de dos siglos y continúa al día de hoy. Como consecuencia del desarrollo tecnológico de las herramientas utilizadas en química analítica (la evolución de las balanzas electrónicas analíticas, titulantes automáticos y otros instrumentos controlados por ordenadores), la velocidad, comodidad, precisión y exactitud de los métodos analíticos se han simplificado de manera general. Por ejemplo, la determinación de la masa de una muestra que hace 40 años requería de 5 a 10 minutos, actualmente se realiza en algunos segundos. Cálculos que tomaban entre 10 y 20 minutos utilizando tablas de logaritmos ahora pueden realizarse de manera instantánea con una hoja de cálculo en un ordenador o incluso con una calculadora. Nuestra experiencia con esas magníficas innovaciones tecnológicas frecuentemente provoca impaciencia cuando hay que utilizar las tediosas técnicas clásicas de la química analítica. Esta impaciencia es la que estimula la búsqueda del desarrollo de mejores metodologías. De hecho, los métodos básicos han sido modificados frecuentemente para hacerlos más rápidos y cómodos sin sacrificar precisión ni exactitud.

Sin embargo, debemos enfatizar que muchas de las operaciones unitarias encontradas en el laboratorio analítico son atemporales. Estas operaciones probadas y acertadas han evolucionado gradualmente a través de los dos siglos anteriores. De tiempo en tiempo, las instrucciones dadas en este capítulo pueden parecer demasiado didácticas. Sin embargo, intentamos explicar por qué las operaciones unitarias se realizan en la forma en la que describimos; puede verse tentado a modificar un proceso, saltarse algún paso aquí o por allá para ahorrar tiempo y esfuerzo. Debemos advertirle que no debe modificar técnicas ni procedimientos, a menos que haya discutido el propósito de dichas modificaciones con su profesor y haya considerado con detenimiento sus posibles consecuencias. Esas modificaciones pueden provocar resultados inesperados, incluyendo niveles inaceptables de precisión o de exactitud. En el peor escenario, incluso pueden

provocar un grave accidente. Actualmente, el tiempo requerido para preparar con cuidado una disolución estándar de hidróxido de sodio es más o menos el mismo que tomaba hace 100 años.

El dominio de las herramientas de la química analítica le será útil en los cursos de Química y en muchos otros campos de la ciencia. Además, los esfuerzos que usted dedique serán bien recompensados con la considerable satisfacción de haber completado un análisis con altos estándares de buenas prácticas analíticas y con niveles de exactitud y precisión consistentes con las limitaciones de la técnica.

2A SELECCIÓN Y MANEJO DE REACTIVOS Y DE OTRAS SUSTANCIAS QUÍMICAS

La pureza de los reactivos tiene una gran importancia en la exactitud del análisis. Por lo tanto, es esencial que la calidad de un reactivo sea consistente con el uso al cual está destinado.

2A.1 Clasificación de sustancias químicas

Grado analítico

Las sustancias químicas grado reactivo cumplen los estándares mínimos establecidos por el Comité de Sustancias Químicas de la Sociedad Americana de Química (ACS, por sus siglas en inglés)[1] y se utilizan siempre y cuando sea posible en el trabajo analítico. Algunos proveedores marcan sus productos con los límites máximos de impurezas permitidos por las especificaciones de la ACS, mientras que otros imprimen las concentraciones reales de las impurezas presentes.

Grado estándar primario

La calidad requerida para un **estándar primario**, además de su extremada pureza, se discuten en la sección 13A.2. Los reactivos grado estándar primario han sido cuidadosamente analizados por el proveedor, y los resultados están impresos en la etiqueta del contenedor. El Instituto Nacional de Estándares y Tecnología es una excelente fuente de estándares primarios. Esta dependencia gubernamental también prepara y vende estándares de referencia, los cuales son sustancias complejas que han sido analizadas exhaustivamente.[2]

El Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, por sus siglas en inglés) es el nombre actual de lo que era anteriormente la Oficina Nacional de Estándares de Estados Unidos.

Reactivos de propósito especial

Algunas sustancias químicas que han sido preparadas para una aplicación específica también se encuentran disponibles en el mercado. Entre ellas están algunos disolventes utilizados en espectrofotometría y cromatografía líquida de alta resolución. La información pertinente al uso destinado del reactivo se proporciona junto con él. Los datos proporcionados junto con los disolventes utilizados en espectrofotometría, por ejemplo, pueden incluir su absorbancia a diferentes longitudes de onda y su longitud de onda de corte en la región ultravioleta.

2A.2 Reglas para el manejo de reactivos y disoluciones

Un análisis químico de alta calidad requiere reactivos y disoluciones de pureza conocida. Un frasco recién abierto de una sustancia química de grado reactivo normalmente

[1] *Committee on Analytical Reagents, Reagent Chemicals*, 10a. ed., Washington, DC: American Chemical Society, 2005, disponible en línea o en cubierta de pasta dura.

[2] El Programa de Materiales Estándar de Referencia (SRMP, por sus siglas en inglés) del NIST proporciona miles de materiales de referencia para su venta. El NIST mantiene un catálogo y lista de precios de estos materiales en un sitio web vinculado con el sitio principal del NIST en www.nist.gov. Los materiales de referencia estándar pueden adquirirse en línea.

puede utilizarse con confianza. El grado de certidumbre puede ser el mismo cuando el contenido del frasco está a la mitad, siempre y cuando éste haya sido manipulado adecuadamente durante su utilización. Proponemos las siguientes reglas para evitar la contaminación accidental de reactivos y disoluciones:

1. Seleccione las sustancias químicas de mayor calidad posible para el trabajo analítico. Cuando sea posible, seleccione la presentación de menor peso o volumen que sea suficiente para realizar el trabajo.
2. Coloque la tapa de cada frasco inmediatamente después de tomar el reactivo. No espere que alguien más lo haga.
3. Mantenga los tapones de los frascos de los reactivos entre sus dedos; nunca los coloque sobre una mesa o escritorio.
4. *A menos que esté especificado de otra manera, nunca regrese al frasco el exceso de reactivos*. El dinero que ahorra al regresar los excesos tiene menos valor que el riesgo de contaminar el frasco completo.
5. A menos que esté especificado de otra manera, nunca introduzca espátulas, cucharas o navajas en el frasco que contiene un sólido. En lugar de ello, agite el frasco tapado o golpéelo suavemente contra una mesa de madera, para fraccionar las incrustaciones. Después, vacíe la cantidad deseada. En caso que estas medidas no sean efectivas, debe utilizarse una cuchara limpia de porcelana.
6. Mantenga las repisas de reactivos y las balanzas del laboratorio limpias y ordenadas. Límpielas inmediatamente si ocurre algún derrame.
7. Siga las regulaciones locales relacionadas con el manejo de reactivos y disoluciones desechados.

2B LIMPIEZA Y ROTULADO DEL MATERIAL DE LABORATORIO

Un análisis químico se realiza normalmente por duplicado o triplicado. Cada recipiente que contiene una muestra debe ser rotulado (o marcado) para que su contenido sea identificado. Los matraces, vasos de precipitado y algunos crisoles tienen áreas pequeñas destinadas para añadir marcas con un lápiz.

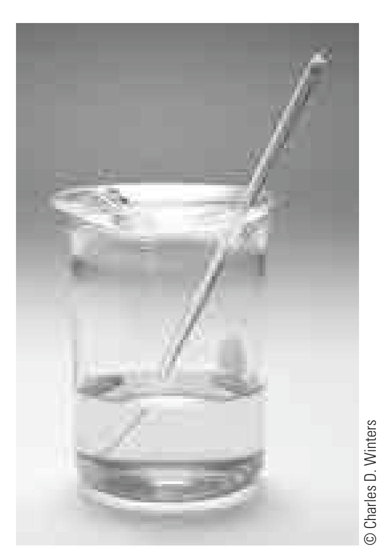
Existen tintas especiales para superficies de porcelana. Si a la tinta se la calienta a altas temperaturas, el rótulo persistirá permanentemente. Se puede utilizar una disolución saturada de cloruro de hierro(III), aunque no sea tan efectiva como la preparación comercial, para rotular material de laboratorio.

Cada vaso de precipitado, matraz o crisol destinado para contener una muestra debe limpiarse antes de usarse. El material debe lavarse con una disolución caliente de detergente y debe enjuagarse varias veces con grandes cantidades de agua del grifo y, finalmente, otras tantas veces con pequeñas cantidades de agua desionizada.[3] El material limpio conservará una capa uniforme de agua. *En rara ocasión será necesario secar el material antes de utilizarlo.* Generalmente, el secado representa una pérdida de tiempo y es una fuente potencial de contaminación.

❮ A menos que sea especificado de otra forma, no seque la superficie interior del material de porcelana.

Los disolventes orgánicos, como metiletilcetona o acetona, pueden ayudar a remover las películas de grasa. Algunos proveedores comercializan preparaciones específicas para eliminar dichas capas.

[3]Las indicaciones con respecto al agua desionizada en este capítulo y en el capítulo 38 se extienden de la misma manera para el agua destilada.



© Charles D. Winters

Figura 2.1 Arreglo para la evaporación de un líquido.

2C EVAPORACIÓN DE LÍQUIDOS

Frecuentemente es necesario reducir el volumen de una disolución que contiene un soluto no volátil. La **figura 2.1** ejemplifica cómo se realiza este procedimiento. La cubierta acanalada de vidrio colocada sobre el vaso de precipitado permite el escape de los vapores y protege a la disolución restante de su posible contaminación.

La evaporación suele ser difícil de controlar debido a la tendencia de algunas disoluciones a sobrecalentarse localmente. La **ebullición** repentina que resulta puede ser suficiente para provocar pérdidas parciales de la disolución. El calentamiento cuidadoso y lento minimizará el riesgo de posibles pérdidas. La adición de perlas de vidrio también puede minimizar la ebullición repentina si su uso es recomendado.

La **ebullición repentina** es la ebullición instantánea y generalmente violenta que tiende a lanzar fuera de su contenedor parte de una disolución.

Algunas sustancias no deseadas pueden eliminarse durante la evaporación. Por ejemplo, el cloruro y el nitrato pueden removerse de una disolución al añadir ácido sulfúrico y evaporar hasta que se observe un humo blanco copioso que corresponde al trióxido de azufre (esta operación debe realizarse en una campana de extracción). La urea es otra sustancia efectiva para eliminar el ion nitrato y óxidos de nitrógeno de disoluciones ácidas. El cloruro de amonio se elimina de forma más efectiva añadiendo ácido nítrico concentrado y evaporando la disolución hasta un volumen reducido. El ion amonio se oxida rápidamente cuando se le calienta. La disolución debe evaporarse hasta secarse.

Los componentes orgánicos pueden eliminarse de una disolución al añadir ácido sulfúrico y calentar hasta observar la aparición de los vapores de trióxido de azufre (en una campana de extracción). Este proceso es conocido como **incineración húmeda**. El ácido nítrico puede añadirse al final del calentamiento, para acelerar la oxidación de los residuos de materia orgánica.

La **incineración húmeda** es la oxidación de los componentes orgánicos de una muestra mediante agentes oxidantes –como el ácido nítrico, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno, bromo acuoso o una combinación de varios de estos agentes.

2D MEDICIÓN DE LA MASA

En la mayoría de los análisis debe utilizarse una *balanza analítica* para medir masas con alta exactitud. Las *balanzas de laboratorio* de menor precisión se pueden utilizar para mediciones de masa cuya demanda de confiabilidad no sea tan crucial.

2D.1 Tipos de balanzas analíticas

Una **balanza analítica** es un instrumento que se utiliza para determinar la masa y que tiene una capacidad máxima que varía entre 1 g hasta unos cuantos kilogramos, con una precisión de al menos una parte en 10^5 al máximo de su capacidad. La precisión y exactitud de las balanzas analíticas modernas supera una parte en 10^6 en su capacidad máxima.

Una **balanza analítica** tiene una capacidad máxima en el intervalo de 1 g hasta varios kilogramos y una precisión, en su capacidad máxima, de al menos una parte en 10^5.

Las balanzas analíticas más comunes (**macrobalanzas**) tienen una capacidad máxima de entre 160 y 200 g. Con estas balanzas, las mediciones se pueden realizar con una desviación estándar de ±0.1 mg. Las **balanzas semimicroanalíticas** tienen una capacidad máxima de 10 a 30 g con una precisión de ±0.01 mg. Una **balanza microanalítica** típica tiene una capacidad de 1 a 3 g y una precisión de ±0.001 mg (1 µg).

Una **macrobalanza** es el tipo más común de balanzas analíticas y tiene una carga máxima de entre 160 y 200 g, y una precisión de 0.1 mg.

Una **balanza semimicroanalítica** tiene una carga máxima de entre 10 y 30 g, y una precisión de 0.01 mg.

Una **balanza microanalítica** tiene una carga máxima de 1 a 3 g y una precisión de 0.001 mg o 1 µg.

La balanza analítica ha evolucionado drásticamente a lo largo de las décadas anteriores. La balanza tradicional tenía dos platillos unidos al extremo de una barra que pivoteaba sobre una cuchilla colocada en el centro de la barra. El objeto por pesar era colocado en uno de los platillos. En el otro platillo se colocaban pesos estándares para restaurar la barra a su posición original de equilibrio. La pesada con este tipo de **balanzas de dos brazos** era tediosa y consumía mucho tiempo.

La primera **balanza analítica de un solo platillo** salió al mercado en 1946. La velocidad y comodidad de pesar con este tipo de balanzas fue inmensamente superior a lo que podía realizarse con las balanzas tradicionales de dos brazos. Como resultado, estas

balanzas reemplazaron a las anteriores en la mayoría de los laboratorios. Sin embargo, actualmente la balanza de un solo platillo está siendo reemplazada por la **balanza analítica electrónica**, la cual no posee barra ni el borde donde esta se apoya. Este tipo de balanzas se abordan en la sección 2D.2. La balanza de un solo platillo aún se utiliza en algunos laboratorios; pero la velocidad, rigurosidad, comodidad, exactitud y capacidad para el control de cálculos y la facilidad para realizar el registro de datos que representan las balanzas electrónicas aseguran que la balanza analítica mecánica de un solo platillo desaparecerá pronto de la escena. El diseño y operación de las balanzas de un solo platillo se discuten brevemente en la sección 2D.3.

2D.2 La balanza analítica electrónica[4]

La **figura 2.2** muestra un diagrama y una fotografía de una balanza analítica electrónica. El platillo se posiciona sobre un cilindro metálico hueco que está rodeado por una espiral de alambre que se ajusta alrededor del polo interno de un magneto cilíndrico. Una corriente eléctrica en la espiral produce un campo magnético que soporta o hace **levitar** el cilindro, el platillo y el brazo indicador y la carga que ha sido colocada sobre el platillo mismo. La corriente se ajusta de tal manera que el nivel del brazo indicador se encuentra en la posición de origen o cero cuando el platillo está libre de carga. El colocar un objeto sobre el platillo provoca que el platillo y el brazo indicador se desplacen hacia abajo, incrementando la cantidad de luz que irradia la fotocelda del detector nulo. El aumento de la corriente en la fotocelda se amplifica y alimenta la espiral metálica, creando un campo magnético mayor, el cual provoca que el platillo regrese a su posición cero. Un dispositivo de este tipo, en el cual una pequeña corriente causa que un sistema mecánico mantenga una posición nula, se llama **servosistema**. La corriente requerida para mantener el platillo en la posición cero es directamente proporcional a la masa de los objetos y es fácilmente medida, digitalizada y desplegada en la pantalla. Las balanzas electrónicas se calibran pesando una masa estándar y ajustando la corriente de tal manera que aparezca la masa exacta del estándar en la pantalla.

Levitar significa hacer que un objeto flote en el aire.

Un **servosistema** es un dispositivo en el cual una señal de una baja corriente eléctrica causa que un sistema mecánico regrese a su posición cero.

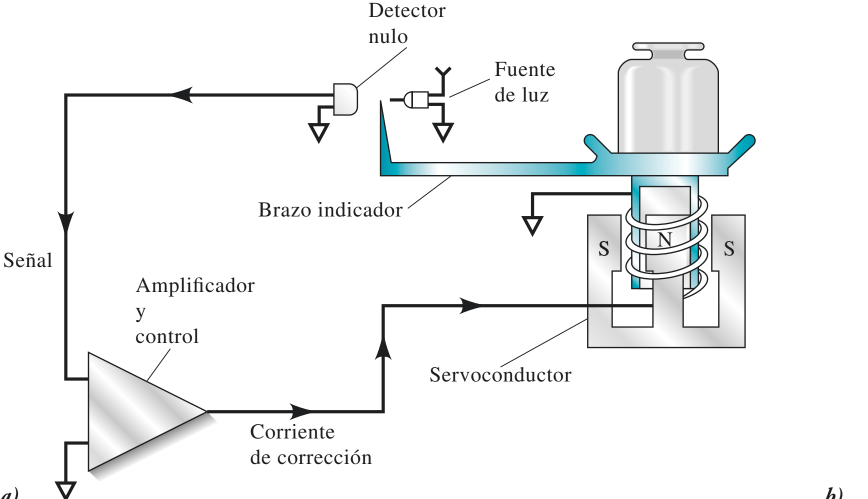




Figura 2.2 Balanza analítica electrónica. *a)* Diagrama de bloque. *b)* Fotografía de una balanza electrónica. *a) Reimpresión (adaptado) con permiso de R. M. Schoonover,* Anal. Chem.*, 1982, 54, 973A. Publicado en 1982, American Chemical Society.*

[4]Para una discusión más detallada, véase R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 973A, DOI: 10.1021/ac00245a003.

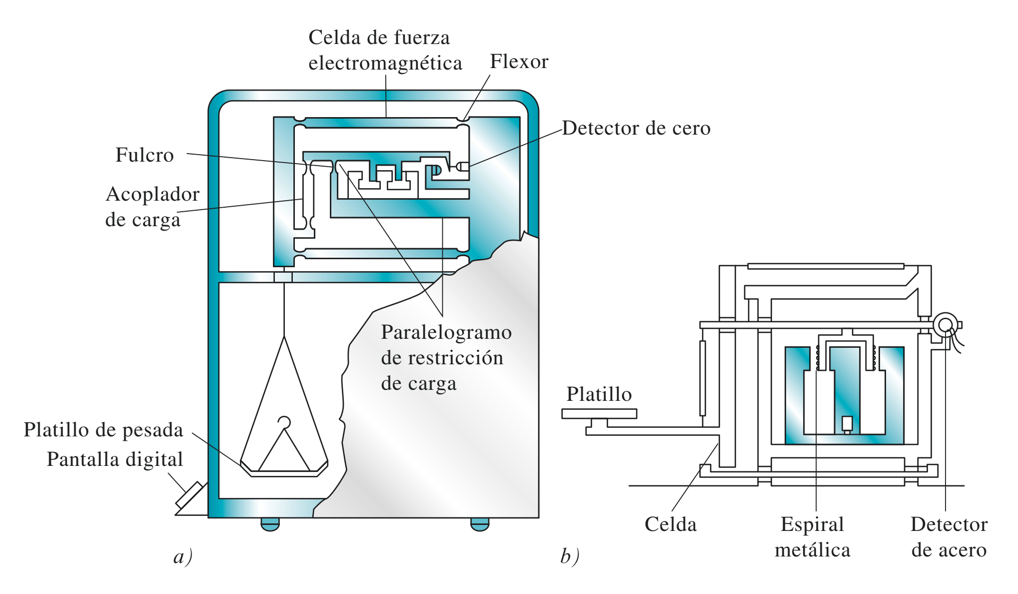


Figura 2.3 Balanzas analíticas electrónicas. *a)* Configuración clásica con el platillo bajo la celda. *b)* Diseño de platillo superior. Observe que el mecanismo está aislado por una vitrina. *a)* Reimpresión (adaptado) con permiso de *R. M. Schoonover*, Anal. Chem., *1982, 54, 973A. Publicado en 1982, American Chemical Society. b)* K.M. Lang. *Amer. Lab.*, 1983, 15(3), 72. Copyright 1983 por International Scientific Communications, Inc.

La **figura 2.3** muestra la configuración de dos balanzas analíticas electrónicas. En cada una, el platillo está acoplado a un sistema de restricciones conocido colectivamente como **celda**. La celda incorpora varios **flexores** que permiten un movimiento limitado del platillo y evitan que las fuerzas de torsión (que resultan de colocar la carga fuera del centro) distorsionen el alineamiento del mecanismo de la balanza. En la posición cero, el haz está paralelo al horizonte gravitacional y cada flexor pivote se encuentra en una posición relajada.

La figura 2.3*a* muestra una balanza electrónica con el platillo localizado debajo de la celda. Con este arreglo se alcanza una mayor precisión que con un arreglo en el cual el platillo se encuentra sobre la celda, representado en la figura 2.3*b*. Aun así, las balanzas electrónicas de diseño de platillo superior tienen una precisión que iguala o mejora aquella de las mejores balanzas mecánicas y proporciona adicionalmente un libre acceso al platillo.

La **tara** es la masa de un contenedor de muestra vacío. Tarar es el proceso por el cual la balanza se ajusta a cero en presencia de la tara.

Las balanzas electrónicas presentan un **control de tara** automático que causa que la pantalla despliegue el cero con un contenedor (un frasco para pesar, por ejemplo) sobre el platillo. La mayoría de las balanzas permite tarar más de 100% de la capacidad de la balanza. Algunas balanzas electrónicas tienen capacidades y precisiones duales. Estas propiedades permiten modificar la capacidad de una macrobalanza a la de una semimicrobalanza (30 g) con una ganancia en la precisión correspondiente a 0.01 mg. Este tipo de balanzas son, en efecto, dos balanzas en una.

Algunas fotografías de una balanza electrónica moderna se muestran en las placas de color 19 y 20. ❯

Una balanza electrónica moderna proporciona una velocidad sin precedente y es fácil de usar. Por ejemplo, estos instrumentos se controlan al tocar una sola barra en varias posiciones de su longitud. Una posición en la barra enciende o apaga el instrumento, otra automáticamente calibra la balanza contra una masa o un par de masas estándar, y una tercera posición regresa la pantalla a cero, en ausencia o presencia de un objeto en el platillo. Medidas confiables de masa se obtienen con poca o casi ningún tipo de práctica o instrucción.

2D.3 La balanza analítica mecánica de un solo platillo

Componentes

Aunque la balanza mecánica de un solo platillo ya no se fabrica, varios de estos robustos y confiables dispositivos se pueden encontrar aun en los laboratorios. Incluimos la descripción de este tipo de balanzas como referencia y con propósitos históricos. En la **figura 2.4** se presenta un diagrama de una típica balanza mecánica de un solo platillo. Para este instrumento es fundamental una **barra** ligera, sostenida sobre una superficie plana por un **borde de apoyo** en forma de prisma (*A*) sobre el que se apoya. Unido al extremo izquierdo de la barra se encuentra un platillo para sostener al objeto que será pesado y un juego completo de masas sostenidas en posición por perchas. Estas masas pueden levantarse de la barra una por una mediante un arreglo mecánico que se controla por un conjunto de perillas en el exterior de la vitrina que rodea la balanza. El extremo derecho de la barra sostiene un contrapeso de un tamaño tal que iguala al del platillo de la balanza y a las masas del lado izquierdo de la barra.

Los dos **bordes de apoyo** en balance mecánico son dispositivos de ágata o de zafiro en forma de prisma que son partes de rodamientos de baja fricción con dos superficies planas contenidas en estribos fabricados también de ágata o de zafiro.

Un segundo borde de soporte (*B*) se localiza cerca del extremo izquierdo de la barra y funciona como una segunda superficie plana de soporte, la cual está localizada en la cara interna de un **estribo** que une al platillo con la barra. Los dos bordes de apoyo y las superficies planas están fabricadas de materiales extremadamente duros (ágata o zafiro sintético) y conforman dos rodamientos que permiten el movimiento de la barra y del platillo con una fricción mínima. El rendimiento de una balanza mecánica depende crucialmente de la perfección de estos dos rodamientos.

Las balanzas de un solo platillo están equipadas también con un **soporte** y una **detención de la barra**. La detención de la barra es un dispositivo mecánico que levanta la barra de tal manera que el borde central de apoyo no está en contacto con la superficie de su rodamiento y, simultáneamente, libera al estribo del contacto con el otro borde. El propósito de ambos mecanismos es evitar el daño de los rodamientos mientras los objetos se colocan o retiran del platillo. Cuando está activo, la detención de la barra sostiene la mayoría de la masa del platillo y su contenido y, por lo tanto, evita la oscilación. Ambos sistemas de detención son controlados por una palanca colocada en el exterior de la vitrina que cubre la balanza y debe estar funcionando cuando la balanza no se utiliza.

❮ Para evitar que se dañen los bordes de apoyo y las superficies de rodamiento, el sistema de detención para una balanza mecánica debe estar operando en todo momento, excepto cuando se esté pesando.

Un **regulador de aire** (también llamado **amortiguador**) se localiza cerca del extremo de la barra, opuesto al platillo. Este dispositivo consiste en un pistón que se mueve entre

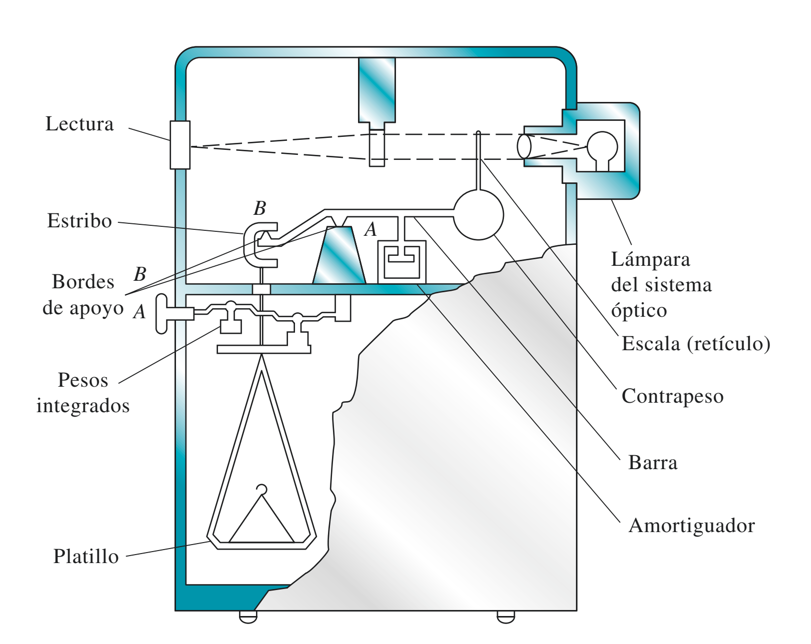


Figura 2.4 Balanza mecánica analítica de un solo platillo. [*Reimpresión (adaptado) con autorización de R. M. Schoonover*, Anal. Chem., *1982, 54, 973A. Publicado en 1982, American Chemical Society.*]

El **papel cristal** es tratado especialmente mediante un proceso denominado *calandrado*. El proceso comienza con la ruptura de fibras de pulpa de papel por golpeo. La pulpa batida se comprime en moldes y se seca en láminas. Estas láminas u hojas son enrolladas mediante series alternantes de rollos calientes de acero y fibra llamados *calandria*. Este paso hace que las fibras de pulpa en las láminas yazcan planas y en la misma dirección, repetidas varias veces. El producto final es un papel extremadamente suave que puede utilizarse como una barrera de protección para varios tipos de grasa, aire y líquidos. El papel cristal se utiliza como un papel separador en la encuadernación, especialmente para proteger ilustraciones delicadas del contacto con las páginas adyacentes. El papel puede ser manufacturado con pH neutro y puede evitar el daño por derrame, exposición o fricción. Se utiliza también en los alimentos como una barrera entre capas de productos: carne, productos horneados y queso, por ejemplo. En química, utilizamos el papel cristal como un papel económico para pesar sustancias en polvo o granulares porque las partículas tienen una muy baja tendencia a adherirse al papel; es muy ligero y económico. Las tiras delgadas de papel cristal son ideales para manipular frascos para pesar o cualquier objeto que deba ser transferido manualmente desde un platillo de una balanza o a este.

un cilindro concéntrico unido a la cubierta de la balanza. El aire en el cilindro se expande y contrae conforme la barra es puesta en movimiento. La barra alcanza rápidamente una posición de reposo como resultado de esta oposición al movimiento.

Para discriminar entre pequeñas diferencias en masa (<1 mg), las balanzas analíticas deben estar protegidas de las corrientes de aire. Estos dispositivos están siempre cubiertos por vitrinas con puertas que permiten colocar las muestras en el platillo para medirlas y retirarlas cuando la pesada ha concluido.

Pesada con una balanza de un solo platillo

La barra de una balanza ajustada adecuadamente adopta una posición esencialmente horizontal cuando no hay ningún objeto en el platillo. Cuando el platillo y el sistema de detención de la barra son liberados, la barra queda libre de rotar alrededor del borde de apoyo. El colocar un objeto sobre el platillo provoca que el extremo izquierdo de la barra se desplace hacia abajo. Las masas entonces son removidas sistemáticamente, una a una, de la barra hasta que el desequilibrio es menor que 100 mg. El ángulo de desviación de la barra con respecto a su posición horizontal inicial es directamente proporcional a la masa adicional que debe ser removida para restaurar la barra a su posición horizontal. El sistema óptico que se muestra en la parte superior de la figura 2.4 mide este ángulo de desviación y lo convierte en miligramos. Una **retícula**, que es una pantalla transparente montada sobre la barra, contiene una escala que va de 0 a 100 mg. Un haz de luz pasa a través de la escala hacia una lente de aumento, la cual enfoca una pequeña parte de la escala en un plato de vidrio esmerilado localizado en el frente de la balanza. Un vernier hace posible leer la escala hasta cerca de 0.1 mg.

Precauciones durante el uso de una balanza analítica

Una balanza analítica es un instrumento delicado que debe manejarse con cuidado. Consulte a su profesor para instrucciones detalladas sobre el proceso de pesada con el modelo particular de balanza que tengan a su disposición. Considere las siguientes reglas generales para trabajar con balanzas analíticas independientemente de la marca y modelo:

1. Centre lo mejor posible la carga en el platillo.
2. Proteja la balanza de la corrosión. Los objetos que se colocan en el platillo están limitados a metales no reactivos, plásticos no reactivos y materiales vítreos o semejantes al vidrio.
3. Revise las precauciones especiales (véase la sección 2E.6) para la pesada de líquidos.
4. Consulte a su profesor si la balanza necesita ser calibrada.
5. Mantenga la balanza y su cubierta escrupulosamente limpias. Un pincel o una brocha de pelo de camello es útil para remover el material derramado o el polvo.
6. Cuando se trata de un objeto caliente, espere que este regrese a la temperatura ambiente antes de pesarlo.
7. Utilice pinzas, dedales o papel cristal para manipular objetos y evitar la transferencia de humedad hacia ellos.

2D.4 Fuentes de error al pesar[5]

Corrección de la flotabilidad

El **error de flotabilidad** es el error de pesada que se desarrolla cuando el objeto por pesar tiene una densidad distinta de las masas de referencia.

El **error de flotabilidad** afectará los datos si la densidad del objeto que se pesa difiere significativamente de aquel del que se componen las masas estándar. Este error tiene su

[5]Para mayor información, véase R. Battino y A. G. Williamson, *J. Chem. Educ.*, **1984**, *61*, 51, **DOI:** 10.1021/ed061p51.

origen en la diferencia en la fuerza de flotabilidad ejercida por el medio (aire) sobre el objeto y sobre las masas. Las correcciones a la flotabilidad para las balanzas electrónicas[6] se puede lograr con la ecuación

$$W_1 = W_2 + W_2\left(\frac{d_{aire}}{d_{obj}} - \frac{d_{aire}}{d_{masas}}\right) \tag{2.1}$$

donde W_1 es la masa corregida del objeto, W_2 es la masa de las masas estándar, d_{obj} es la densidad del objeto, d_{masas} es la densidad de las masas de referencia y d_{aire} es la densidad del aire desplazado por las masas y el objeto. El valor de d_{aire} es 0.0012 g/cm^3.

Las consecuencias de la ecuación 2.1 se muestran en la **figura 2.5**, en la cual el error relativo debido a la flotabilidad es graficado en relación con la densidad de los objetos pesados contra las masas de acero inoxidable. Observe que este error es menor que el 0.1% para objetos que tienen densidad de 2 g/cm^3 o mayor que este valor. Por ello, raramente es necesario corregir las masas de la mayoría de los sólidos. Sin embargo, esto no es válido para los sólidos de baja densidad, líquidos o gases. Para estas sustancias, los efectos de la flotabilidad son significativos y debe aplicarse una corrección.

La densidad de las masas utilizadas en las balanzas de un solo platillo (o para calibrar balanzas electrónicas) varía de 7.8 a 8.4 g/cm^3, dependiendo del fabricante. El uso de 8 g/cm^3 es suficiente para la mayoría de los propósitos. Si se requiere mayor exactitud, las especificaciones del fabricante para la balanza suelen proporcionar los datos necesarios sobre la densidad.

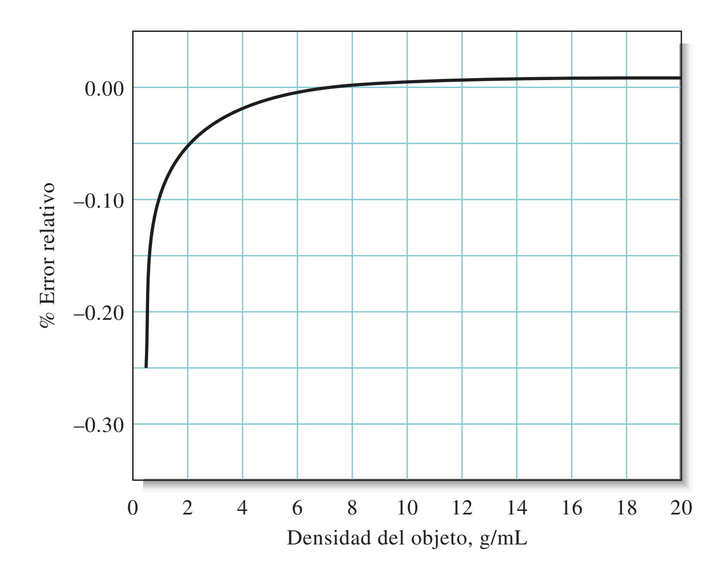


Figura 2.5 Efecto de la flotabilidad sobre los datos de pesada (densidad de los pesos = 8 g/cm^3). Gráfica de error relativo como función de la densidad del objeto pesado.

[6] Las correcciones de la flotabilidad en el aire para las balanzas mecánicas son un tanto distintas de aquellas empleadas para las balanzas electrónicas. Para una discusión exhaustiva sobre las diferencias en las correcciones, véase M. R. Winward *et al.*, *Anal. Chem.*, **1977**, *49*, 2126, DOI: 10.1021/ac50021a062.

Efecto de la temperatura

Los intentos de pesar un objeto cuya temperatura es diferente de la de su entorno resultarán en un error significativo. El no esperar el tiempo suficiente para que un objeto caliente regrese a la temperatura ambiente es una de las fuentes más comunes de este tipo de errores. Los errores causados por diferencias en la temperatura tienen dos razones. Primero, las corrientes de convección al interior de la vitrina que rodea la balanza ejercen un efecto de flotabilidad sobre el platillo y el objeto. La segunda razón es el aire atrapado en un contenedor cerrado que pesa menos que el mismo volumen a una temperatura menor. Ambos efectos ocasionan que la masa aparente del objeto sea menor. Este error puede alcanzar un máximo de 10 a 15 mg para un típico crisol de filtración hecho de porcelana o para los frascos para pesar (véase la **figura 2.6**). Antes de pesar objetos calientes se debe esperar a que estos disminuyan su temperatura hasta tener la del ambiente.

Antes de pesarlos, permita siempre que los objetos calientes regresen a la temperatura ambiente.



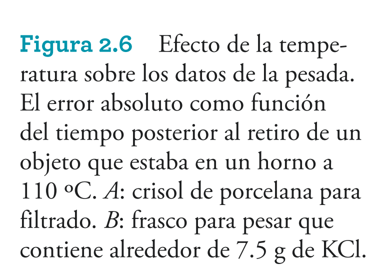
EJEMPLO 2.1

Un frasco pesa 7.6500 g cuando está vacío y pesa 9.9700 g después de introducir un líquido orgánico con una densidad de 0.92 g/cm^3. La balanza está equipada con masas de acero inoxidable (d = 8.0 g/cm^3). Corrija la masa de la muestra por los efectos de flotabilidad.

Solución

La masa aparente del líquido es 9.9700 – 7.6500 = 2.3200 g. La misma fuerza de flotación actúa sobre el contenedor durante ambas pesadas. Entonces, necesitamos considerar solo la fuerza que actúa sobre los 2.3200 g de líquido. Al sustituir 0.0012 g/cm^3 para d_{aire}, 0.92 g/cm^3 para d_{obj} y 8.0 g/cm^3 para d_{masas} en la ecuación 2.1, encontramos que la masa corregida es

$$W_1 = 2.3200 + 2.3200\left(\frac{0.0012}{0.92} - \frac{0.0012}{8.0}\right) = 2.3227 \text{ g}$$



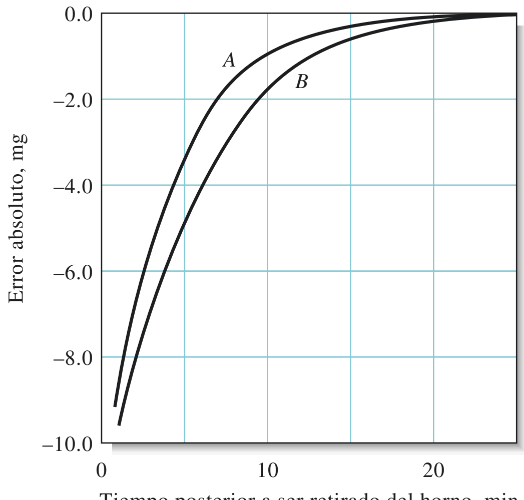


Figura 2.6 Efecto de la temperatura sobre los datos de la pesada. El error absoluto como función del tiempo posterior al retiro de un objeto que estaba en un horno a 110 ºC. *A*: crisol de porcelana para filtrado. *B*: frasco para pesar que contiene alrededor de 7.5 g de KCl.

Otras fuentes de error

Un objeto de porcelana o de vidrio puede, ocasionalmente, adquirir una carga estática suficiente para causar que una balanza funcione de manera errática. Este problema es particularmente grave cuando la humedad relativa es baja. Descargas espontáneas ocurren a menudo después de periodos cortos. Una fuente de bajo nivel de radiactividad (como una brocha que contenga minúsculas cantidades de polonio) en la vitrina que rodea la balanza puede ionizar suficientes iones para neutralizar la carga. Alternativamente, el objeto que será pesado puede limpiarse con una gamuza ligeramente húmeda.

La escala óptica de la balanza mecánica de un platillo debe revisarse regularmente para mayor exactitud en las medidas, en particular bajo condiciones de carga que requieran todo el intervalo de la escala. Se utiliza un estándar de 100 mg de masa para dicha revisión.

2D.5 Balanzas auxiliares

Las balanzas que son menos precisas que las balanzas analíticas se pueden utilizar de manera extensa en el laboratorio analítico. Este tipo de balanzas ofrece las ventajas de rapidez, rigurosidad, gran capacidad y comodidad. Las balanzas de baja precisión deben utilizarse cuando no se requiera una alta sensibilidad.

Las balanzas de carga superior son particularmente útiles. Una balanza sensible de carga superior puede acomodar entre 150 y 200 g con una precisión de alrededor de 1 mg –un orden de magnitud menor que una balanza macroanalítica–. Algunas balanzas de este tipo pueden tolerar hasta 25,000 g con una precisión de ±0.05 g. La mayoría está equipada con un dispositivo para tarar que restaura a cero la lectura de la balanza cuando un contenedor vacío se encuentra sobre el platillo. Algunas son completamente automáticas: no requieren manipulación manual ni manipulación de contrapesos, y proporcionan una lectura digital de la masa. Las balanzas modernas de carga superior son electrónicas.

Una balanza de tres barras, aunque tiene menor sensibilidad que una balanza típica de carga superior auxiliar, puede ser también útil. Esta es una balanza de un solo platillo que tiene tres masas que se deslizan a lo largo de escalas individuales calibradas. La precisión de una balanza de este tipo es de uno a dos órdenes de magnitud menor que aquella de los instrumentos de carga superior, pero pueden ser adecuadas para varias operaciones de pesada. Este tipo de balanzas son simples, duraderas y económicas.

❮ Utilice las balanzas auxiliares de laboratorio para determinar masas que no requieren gran exactitud.

2E EQUIPO Y MANIPULACIONES ASOCIADAS CON LA PESADA

La masa de muchos sólidos cambia con la humedad porque tienden a absorber cantidades de agua que pueden modificar su peso. Este efecto es particularmente pronunciado cuando una amplia superficie se expone al ambiente, como ocurre con los reactivos que han sido molidos en un polvo muy fino. En el primer paso de un análisis típico, la muestra se seca para que los resultados no se vean afectados por la humedad del ambiente.

Una muestra, un precipitado o un contenedor se lleva a masa constante mediante un ciclo alternado de calor (generalmente durante una hora o más) a una temperatura adecuada, enfriamiento y pesada. Este ciclo se repite tantas veces como sea necesario para obtener masas sucesivas que concuerden entre sí con una diferencia de entre 0.2 y 0.3 mg. El establecimiento de masas constantes proporciona la seguridad de que los procesos químicos o físicos que ocurren durante el calentamiento (o ignición) se han completado.

El **secado** o la **ignición a masa constante** es un proceso en el cual un sólido pasa repetidas veces por pasos de calentamiento, enfriamiento y pesada hasta que su masa es constante dentro de un intervalo de 0.2 y 0.3 mg.

2E.1 Frascos para pesar

Los frascos para pesar (por ejemplo pesafiltros) son convenientes para secar y almacenar sólidos. Dos variedades comunes de estas prácticas herramientas se muestran



Figura 2.7 Frascos típicos para pesar.

Un **desecador** es un dispositivo para secar sustancias u objetos.

en la **figura 2.7**. La porción de vidrio esmerilado del frasco con tapa ubicado del lado izquierdo está sobre la parte exterior y, por lo tanto, no entra en contacto con el contenido. Este diseño elimina la posibilidad de que porciones de la muestra queden adheridas a la superficie de vidrio esmerilado y que se pierdan durante la manipulación. Por otro lado, la robustez es la principal ventaja de utilizar frascos de plástico, en lugar de vidrio, pero el plástico se desgasta fácilmente y no es tan fácil de limpiar como el vidrio.

2E.2 Desecadores y desecantes

El secado en horno es la forma más común de remover humedad de sólidos. Este método no es apropiado para sustancias que se descomponen o para aquellas en las cuales el agua no es eliminada a la temperatura del horno.

Para minimizar la absorción de humedad, los materiales secos se almacenan en **desecadores** mientras se enfrían. La **figura 2.8** muestra los componentes de un desecador típico. La base contiene un agente desecante, como cloruro de calcio anhidro, sulfato de calcio (Drierita), perclorato de magnesio anhidro (Anhidrona o Dehidrita) o pentóxido de fósforo. La superficie esmerilada entre la parte superior y la base está cubierta con grasa para asegurar un buen sellado cuando la parte superior está colocada en posición correcta.

Cuando se retira o reemplaza la tapa de un desecador, debe utilizarse un movimiento de deslizamiento para minimizar la probabilidad de alterar la muestra. El sello de aire se logra por la rotación y por la presión hacia abajo de la tapa.

Cuando se coloca un objeto caliente en un desecador, el aumento en la presión del aire encerrado que se calienta es suficiente para romper el sello entre la base y la tapa. Inversamente, si el sello no se rompe, el enfriamiento de objetos calientes puede causar la formación de vacío. Cualquiera de estas condiciones puede provocar pérdidas o contaminación del contenido del desecador. Aunque anule el propósito del desecador, usted debe permitir que ocurra un ligero enfriamiento antes de colocar la tapa. También es útil romper el sello una o dos ocasiones durante el enfriamiento para liberar cualquier formación

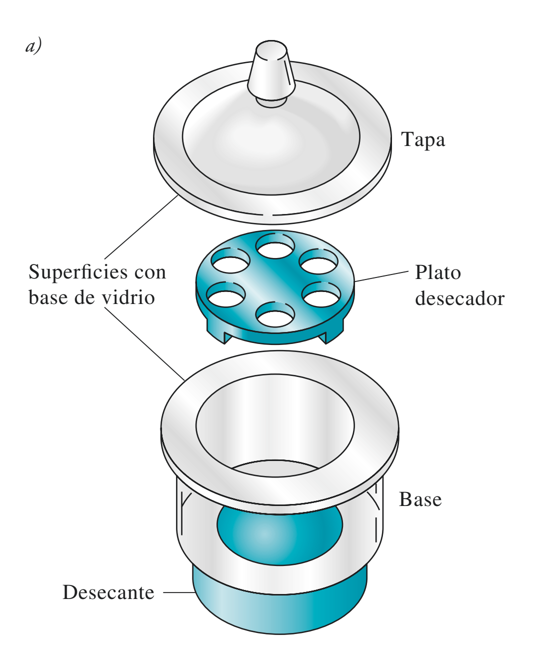




Figura 2.8 *a*) Componentes de un desecador típico. La base contiene un agente desecante, el cual por lo común se encuentra cubierto con una malla de alambre y una placa de porcelana con perforaciones para acomodar los frascos para pesar o crisoles. *b*) Fotografía de un desecador que contiene frascos para pesar con sólidos secos.

de vacío. Finalmente, coloque con sus pulgares la tapa en la posición adecuada mientras desplaza el desecador de un lugar hacia otro.

Los materiales altamente higroscópicos deben almacenarse en contenedores equipados con tapas ajustadas, como lo son los frascos para pesar. Los frascos se mantienen cerrados en el desecador. La mayoría de los sólidos restantes pueden almacenarse destapados sin problema alguno.

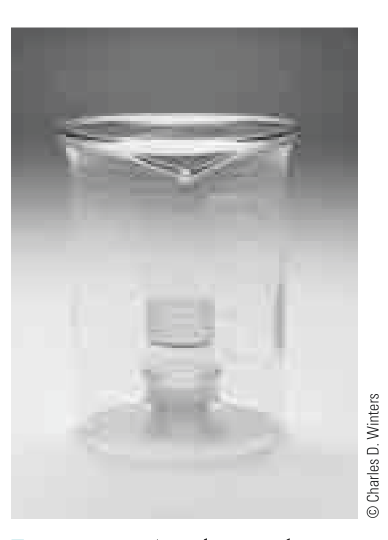


Figura 2.9 Arreglo para el secado de muestras.

2E.3 Manejo del frasco para pesar

El calentamiento entre 105 y 110 °C durante una hora es suficiente para eliminar la humedad de la superficie de la mayoría de los sólidos. La **figura 2.9** muestra la manera recomendada para secar una muestra. El frasco para pesar está contenido en un vaso de precipitado rotulado con un vidrio que lo cubre en la parte superior. Este arreglo protege la muestra de contaminación accidental y también permite el libre acceso del aire. Los crisoles que contienen precipitado que puede liberarse de humedad por secado simple pueden tratarse en forma similar. El vaso de precipitado que contiene al frasco para pesar o al crisol que se secará debe ser rotulado cuidadosamente para su identificación.

Evite tocar objetos secos con sus dedos, porque cantidades detectables de humedad o aceite de la piel pueden ser transferidas a los objetos. Puede, en cambio, utilizar pinzas, dedales, guantes o tiras de papel para manipular los objetos secos para su pesada. La **figura 2.10** muestra cómo un frasco para pesar se manipula con pinzas y tiras de papel.



Figura 2.10 Transferencia cuantitativa de una muestra sólida. Observe el uso de pinzas para sostener el frasco para pesar y las tiras de papel para sostener la tapa y evitar el contacto entre el vidrio y la piel.

2E.4 Pesada por diferencia

La pesada por diferencia es un método simple para determinar las masas de una serie de muestras. Primero, el frasco y su contenido se pesan. Una muestra es transferida del frasco hacia un contenedor. Un golpeteo suave y una leve rotación del frasco proporcionan control sobre la cantidad de muestra transferida. Después de la transferencia se pesa el frasco con su contenido residual. La masa de la muestra es la diferencia entre las dos masas pesadas. Es esencial que todas las transferencias de los sólidos hacia el contenedor ocurran sin pérdida de muestra.

2E.5 Pesada de sólidos higroscópicos

Las sustancias higroscópicas absorben rápidamente humedad de la atmósfera y, por lo tanto, requieren un manejo especial. Necesita un frasco para pesar para cada muestra que vaya a pesar. Coloque la cantidad aproximada de muestra necesaria en cada frasco individual y caliéntela durante el tiempo apropiado. Cuando el calentamiento se haya completado, tape los frascos y enfríe en un desecador. Pese uno de los frascos después de abrirlo por un momento para liberar el vacío. Vacíe rápido el contenido del frasco en el contenedor receptor, tápelo inmediatamente y pese de nuevo el frasco con cualquier sólido que no haya sido transferido. Repítalo para cada muestra y determine la masa de la muestra por diferencia.

2E.6 Pesada de líquidos

La masa de un líquido se obtiene siempre por diferencia. Los líquidos no corrosivos y relativamente no volátiles pueden transferirse a contenedores previamente pesados y con sus tapas ajustadas (por ejemplo, frascos para pesar). La masa del contenedor se resta de la masa total.

Un líquido volátil y corrosivo, en cambio, debe estar sellado en una ampolla de vidrio para pesarlo. La ampolla se calienta y el cuello es inmerso en la muestra. Conforme ocurre el enfriamiento, el líquido es conducido al interior del bulbo. La ampolla se invierte y el cuello se sella con una flama controlada. La ampolla y su contenido, junto con cualquier fragmento de vidrio eliminado durante el sellado, se enfrían a temperatura ambiente y se pesan. La ampolla

se transfiere a un contenedor apropiado y se quiebra. Una corrección del volumen para el vidrio de la ampolla puede ser necesaria si el recipiente receptor es un matraz volumétrico.

2F FILTRACIÓN Y CALCINACIÓN DE SÓLIDOS

Varias técnicas y arreglos experimentales permiten que los sólidos se filtren y calcinen con contaminación y error mínimos.

2F.1 Aparatos

Crisoles simples

Los crisoles simples o sencillos solo sirven como contenedores. Los crisoles de porcelana, de óxido de aluminio y de platino mantienen una masa constante –dentro de los límites del error experimental– y se utilizan principalmente para convertir un precipitado en una forma adecuada para ser pesada. El sólido primero se recolecta sobre un papel filtro. El filtro y su contenido se transfieren a un crisol de pesada, y el papel se calcina con fuego.

Los crisoles simples de níquel, hierro, plata y oro se utilizan como contenedores para la fusión, a altas temperaturas, de muestras que no son solubles en sustancias acuosas. La alteración causada tanto por la atmósfera como por el contenido puede provocar que los crisoles experimenten cambios de masa. Además, ese tipo de alteraciones contaminará la muestra con especies químicas derivadas del crisol. En estos casos debe utilizarse el crisol cuyos productos ofrecen la menor interferencia en los pasos siguientes.

Crisoles de filtración

Como su nombre lo indica, crisoles de filtración sirven no solo como contenedores, sino también como filtros. Para acelerar la filtración, se utiliza el vacío: se utiliza un sello hermético entre el crisol y el matraz de filtración, hecho a partir de varios tipos de adaptadores de goma (véase la **figura 2.11**). Un sistema de filtración completo puede observarse en la figura 2.16. La recolección de un precipitado con un crisol de filtración suele ser más rápida que el proceso en el cual se utiliza papel.

Los crisoles de **vidrio sinterizado** (también conocido como **vidrio fritado**) se fabrican en porosidades fina, mediana y gruesa (identificadas con las marcas *f, m* y *g*). El límite superior de temperatura para los crisoles de vidrio sinterizado es, generalmente, alrededor de 200 ºC. Los crisoles de filtración hechos de cuarzo toleran temperaturas

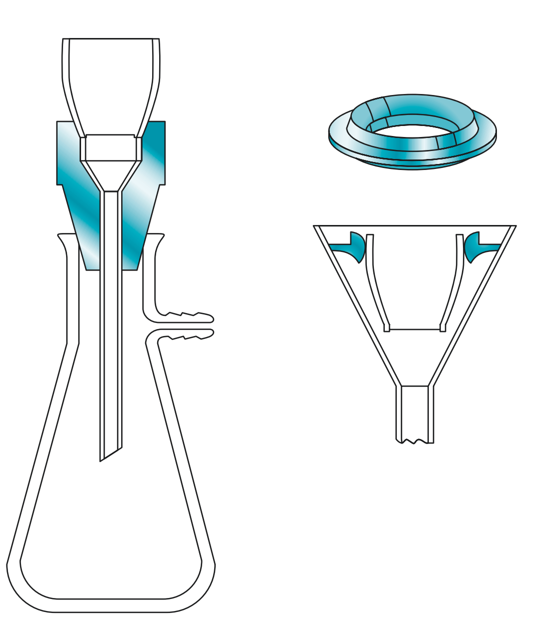


Figura 2.11 Adaptadores para los crisoles de filtración.

considerablemente mayores sin sufrir por experimentar daño. Lo mismo es cierto para los crisoles de porcelana sin esmalte o para los de óxidos de aluminio fritados. Estos últimos no son tan costosos como los de cuarzo.

Un **crisol de Gooch** tiene un fondo perforado donde se sostiene una red de fibra. Antes se utilizaba asbesto, pero, debido a las restricciones en las regulaciones actuales sobre el uso de asbestos, ahora se ha eliminado su uso; en su lugar se utiliza vidrio poroso: se usan en pares para proteger contra la ruptura durante la filtración. Los filtros de vidrio poroso pueden tolerar temperaturas que superan los 500 °C y son sustancialmente menos higroscópicos que los asbestos.

Papel filtro

El papel es un importante medio de filtración. El papel libre de cenizas es manufacturado a partir de fibras de celulosa que han sido tratadas con ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico para eliminar las impurezas metálicas y sílice; el amoníaco se usa posteriormente para neutralizar los ácidos. Las sales de amonio residuales presentes en muchos tipos de papel filtro pueden ser suficientes para afectar el análisis para la determinación de nitrógeno por el método de Kjeldahl (véase la sección 38C.11).

Todos los tipos de papel tienden a absorber humedad de la atmósfera, y el papel filtro no es la excepción. Por lo tanto, es necesario destrozar por calcinación el papel si el precipitado colectado sobre él va a ser pesado. Normalmente, círculos de 9 a 11 cm de papel dejan residuos que pesan menos de 0.1 mg, lo cual es despreciable bajo la mayoría de las circunstancias. El papel filtro sin cenizas se puede obtener en varios grados de porosidad.

Los precipitados gelatinosos, como el óxido de hierro(III) hidratado, obstruyen los poros de cualquier medio de filtración. El medio más efectivo para filtrar este tipo de sólidos es el papel filtro de poro grueso, pero aun con este papel ocurre la obstrucción de los poros. Este problema puede minimizarse al mezclar una dispersión de papel filtro libre de cenizas con el precipitado previo a la filtración. Varios proveedores distribuyen en tabletas la pulpa del papel filtro. Si no se cuenta con ningún tipo de pulpa comercial, esta puede prepararse con ácido clorhídrico concentrado tratando una pieza de papel filtro y lavando la masa desintegrada para eliminar el ácido.

La **tabla 2.1** resume las características de los medios de filtración más comunes. Ninguno de ellos satisface todos los requisitos.

TABLA 2.1

Comparación de los distintos medios de filtración para análisis gravimétricos

Característica	Papel	Crisol de Gooch, filtro de vidrio poroso	Crisol de vidrio	Crisol de porcelana	Crisol de óxido de aluminio
Velocidad de filtración	Lenta	Rápida	Rápida	Rápida	Rápida
Comodidad y facilidad de preparación	Problemática, inconveniente	Conveniente	Conveniente	Conveniente	Conveniente
Temperatura máxima de calcinación, °C	Ninguna	>500 °C	200-500 °C	1100 °C	1450 °C
Reactividad química	El carbono tiene propiedades reductoras	Inerte	Inerte	Inerte	Inerte
Porosidad	Varias disponibles	Varias disponibles	Varias disponibles	Varias disponibles	Varias disponibles
Conveniencia con precipitados gelatinosos	Satisfactoria	No apto; el filtro tiende a obstruirse	No apto; el filtro tiende a obstruirse	No apto; el filtro tiende a obstruirse	No apto; el filtro tiende a obstruirse
Costo	Bajo	Bajo	Alto	Alto	Alto

Equipo para calentamiento

Muchos precipitados pueden pesarse directamente después de ser llevados a masa constante en un horno de secado de baja temperatura. Este tipo de hornos se calienta eléctricamente y es capaz de mantener una temperatura constante con un intervalo de variación de 1 °C (o mejor). La máxima temperatura que alcanza varía entre 140 y 260 °C, dependiendo de la marca y modelo. Para muchos tipos de precipitado, 110 °C es una temperatura suficiente para ser secados. La eficiencia de un horno desecador se aumenta considerablemente por la circulación forzada de aire. El paso de aire previamente seco a través de un horno diseñado para funcionar bajo vacío parcial representa una mejora adicional.

Los hornos de microondas de los laboratorios se han vuelto muy populares y, donde es pertinente, han acortado los ciclos de secado. Por ejemplo, muestras líquidas que necesitan de 12 a 16 horas para secarse en un horno convencional han sido reportadas como secas después de 5 a 6 minutos en un horno de microondas.[7] El tiempo necesario para secar precipitados de cloruro de plata, oxalato de calcio y sulfato de bario, para análisis gravimétrico, también se ha acortado significativamente.[8]

Una lámpara ordinaria de calentamiento puede utilizarse para secar un precipitado que ha sido colectado en papel filtro libre de cenizas, así como para carbonizar el mismo papel. El proceso se completa de manera conveniente por calcinación a una elevada temperatura en un horno de mufla.

Los mecheros son otra fuente conveniente de calor intenso. La máxima temperatura que alcanzan depende del diseño del mechero y de las propiedades de combustión del combustible. De los tres mecheros comunes utilizados en los laboratorios, el mechero de Meker proporciona la mayor temperatura, seguido por el de Tirril y luego el de Bunsen.

Un horno eléctrico de alta resistencia (**horno de mufla**) es capaz de mantener temperaturas controladas de 1100 °C o mayores. Cuando se transfieren objetos desde este tipo de hornos o a ellos, es necesario utilizar como protección pinzas de mango largo y guantes resistentes al calor.

2F.2 Filtración y calcinación de precipitados

Preparación de crisoles

Un crisol utilizado para convertir un precipitado en una forma adecuada para ser pesada debe mantener –dentro de los límites del error experimental– una masa constante durante el secado o calcinación. El crisol debe limpiarse exhaustivamente primero (los crisoles de filtración se limpian por lo general por lavado inverso en un sistema de filtración) y, posteriormente, se les aplica el mismo régimen de calor y enfriamiento requerido para el precipitado. Este proceso se repite hasta que se alcance una masa constante (página 25); es decir, hasta que pesadas consecutivas difieran por menos de 0.3 mg.

❯ El retrolavado o lavado inverso de un crisol de filtración se realiza al invertir el sentido del crisol en el adaptador (figura 2.11) y succionar el agua mediante el crisol invertido.

Filtración y lavado de precipitados

Los pasos en la filtración de un precipitado analítico son **decantación**, **lavado** y **transferencia**. En la decantación, la mayor cantidad posible del sobrenadante líquido se pasa a través del filtro, mientras que el precipitado sólido se mantiene esencialmente sin perturbación en el vaso de precipitado en el cual se formó. Este procedimiento acelera la velocidad general de filtración al retardar el tiempo en el que los poros del medio de filtración se obstruyen con el precipitado. Una varilla de agitación (o agitador) se utiliza para dirigir el flujo del líquido decantado (**figura 2.12*a***).

Decantación es el proceso de trasvasar un líquido cuidadosamente de tal manera que no perturbe a un sólido en el fondo del contenedor.

[7] E. S. Beary, *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 742, DOI: 10.1021/ac00159a003.
[8] R. Q. Thompson and M. Ghadradhi, *J. Chem. Educ.*, **1993**, *70*, 170, DOI: 10.1021/ed070p170.



a)



b)

© Charles D. Winters

Figura 2.12 *a*) Lavado por decantación. *b*) Transferencia del precipitado.

Cuando el flujo cesa, la gota de líquido en el extremo de la boca de vertido es recolectado con la varilla de agitación y regresado al vaso de precipitado. A continuación, se agrega líquido de lavado al vaso de precipitado y se mezcla exhaustivamente con el precipitado. El sólido se deja asentar y después este líquido se decanta también a través del filtro. Dependiendo del precipitado, varios lavados de este tipo pueden ser necesarios. La mayoría de los lavados deben realizarse *antes* de que el sólido se transfiera. Esta técnica resulta en un precipitado lavado exhaustivamente cuya filtración será más rápida.

El proceso de transferencia se ilustra en la **figura 2.12*b***. La mayor parte del precipitado se transfiere del vaso de precipitado hacia el filtro, dirigiendo el flujo del líquido de lavado. Al igual que en la decantación y en el lavado, una varilla de agitación guía el material hacia el medio de filtración.

Las últimas trazas del precipitado que quedan en el interior del vaso de precipitado se transfieren por un **removedor de precipitado**, que consiste en una porción de goma unida a un extremo de una varilla de agitación. El extremo abierto de la goma se ajusta a una varilla de agitación y, antes de usarse, se humedece con líquido. Cualquier sólido recolectado con ella se combina con la porción principal transferida al filtro. Se pueden utilizar también pequeños fragmentos de papel filtro para retirar las últimas trazas de precipitados de óxidos hidratados que permanecen en la pared del vaso de precipitado. Estos fragmentos de papel son calcinados junto con el papel filtro que contiene el grueso del precipitado.

Varios precipitados poseen la propiedad exasperante de **arrastre**, es decir, son capaces de dispersarse sobre superficies húmedas en contra de la fuerza de gravedad. Los filtros no deben llenarse más de tres cuartas partes de su capacidad, para evitar posible pérdida de precipitado por arrastre. La adición al líquido del sobrenadante o al líquido de lavado de una baja cantidad de detergente no iónico, como Tritón X-100, puede ayudar a minimizar el arrastre.

El **arrastre** es un proceso en el cual un sólido se mueve hacia arriba sobre la pared de un contenedor húmedo o un papel filtro.

Un precipitado gelatinoso debe lavarse por completo antes de que se seque. Este tipo de precipitados se contrae y agrieta conforme se seca. Adiciones posteriores de líquido de lavado simplemente pasan a través de las grietas y provocan un lavado ineficiente o nulo.

❮ No permita que un precipitado gelatinoso se seque hasta que se haya lavado completamente.

2F.3 Instrucciones para filtrar y calcinar precipitados

Preparación de un papel filtro

La **figura 2.13** muestra la secuencia para doblar y colocar un papel filtro en un embudo. El papel se pliega justo a la mitad *a*), se marca firmemente el doblez y se pliega de nuevo a

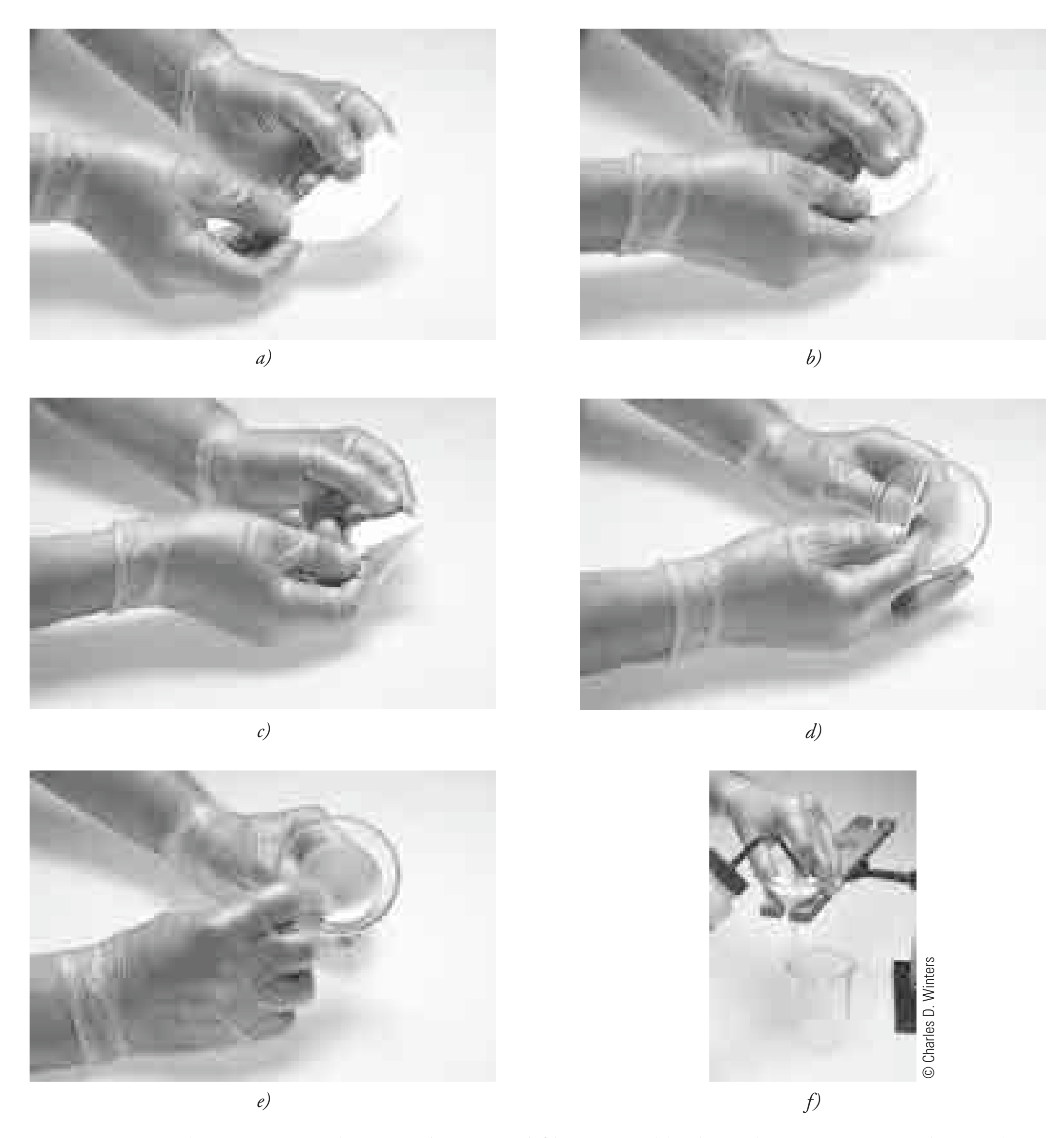


Figura 2.13 Plegamiento y colocación de un papel filtro. *a*) Doble el papel exactamente por la mitad y marque firmemente el doblez. *b*) Doble nuevamente por la mitad. *c*) Rasgue una de las esquinas en línea paralela al segundo doblez. *d*) Abra la mitad no plegada del papel para formar un cono. *e*) Coloque firmemente el cono en el embudo. *f*) Humedezca un poco el papel y colóquelo cuidadosamente en posición.

la mitad *b*). Una pieza triangular de una de las esquinas rasga en forma paralela al segundo doblez *c*). El papel se despliega de tal manera que la cuarta parte de él que no se ha plegado forme un cono *d)*. El cono se ajusta en el embudo, y al segundo pliegue se le dobla *e)*. La colocación se completa al humedecer con agua el cono y presionar *ligeramente* con un dedo *f)*. En un cono bien colocado no habrá escape del aire entre el embudo y el papel. Además, el tallo del embudo se llenará con una columna continua de líquido.

Transferencia del papel y del precipitado a un crisol

Cuando la filtración y los lavados han concluido, el filtro y su contenido deben transferirse desde el embudo hacia un crisol que haya sido llevado a masa constante. El papel filtro tiene una resistencia muy baja a la humedad, por lo cual debe manejarse con cuidado durante la transferencia. El riesgo de rasgar el papel se reduce considerablemente si se le deja secar un poco antes de retirarlo del embudo.

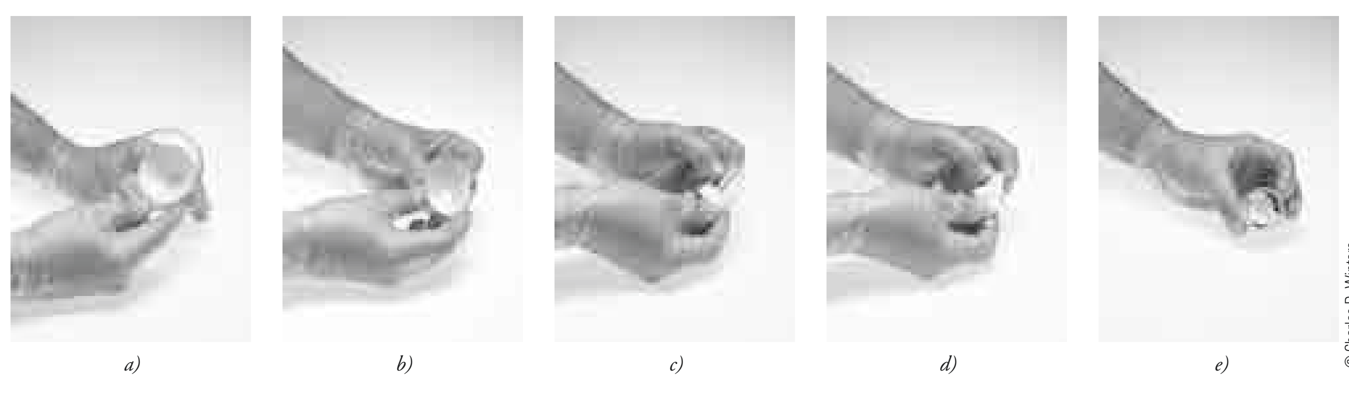


Figura 2.14 Transferencia de un papel filtro y de un precipitado desde un embudo hacia un crisol. *a*) Jale hacia el lado opuesto del canal del embudo la porción del cono donde el papel filtro tiene triple grosor. *b*) Retire el cono del embudo y aplane el cono a lo largo de su borde superior. *c*) Doble las esquinas hacia el interior. *d*) Doble el borde superior del cono hacia la punta para encerrar el precipitado en el papel. *e*) Deposite lentamente el papel doblado y su contenido en el crisol.

La **figura 2.14** ejemplifica el proceso de transferencia. La porción de triple grosor del filtro se despega del embudo *a*) para aplanar el cono a lo largo de su borde superior *b*); las esquinas se doblan hacia el interior *c*); y el borde superior se dobla hacia la punta del cono *d*). Finalmente, el papel y su contenido se depositan en el crisol *e*) de tal manera que la mayor parte del precipitado se encuentra cerca del fondo.

Calcinación del papel filtro

Si se utiliza una lámpara de calor, el crisol se coloca sobre una superficie limpia y no reactiva, como una malla de alambre cubierta con papel aluminio. La lámpara se coloca a 1 cm sobre el canto del crisol y se enciende. La carbonización ocurre sin mayor cuidado necesario. El proceso se acelera considerablemente si el papel, con no más de una gota, se humedece con una disolución concentrada de nitrato de amonio. El carbón residual se elimina con un mechero, como se describe en el siguiente párrafo.

❮ Usted debería tener un mechero para cada crisol. Puede tender a la incineración de varios filtros de papel al mismo tiempo.

Cuando se utiliza un mechero para carbonizar un papel filtro debe ponerse mucha más atención, porque el mechero produce temperaturas considerablemente mayores que una lámpara de calor. Como consecuencia, puede ocurrir la pérdida mecánica del precipitado si la humedad se libera muy rápido en las etapas iniciales del calentamiento o si se enciende en una flama en el papel. También puede ocurrir una reducción parcial de algunos precipitados a lo largo de la reacción con el carbono caliente del papel carbonizado. Esta reducción es un problema grave si la reoxidación posterior a la incineración no es conveniente. Estas dificultades pueden minimizarse al colocar el crisol como se ilustra en la **figura 2.15**. La posición inclinada facilita el acceso del aire. Debe tenerse a la mano una tapa limpia del crisol para extinguir cualquier flama.

El proceso de calentamiento debe comenzar con una flama pequeña. La temperatura aumenta gradualmente conforme la humedad cambia con el tiempo y el papel comienza a carbonizarse. La cantidad de humo producido indica la intensidad del calentamiento que puede tolerarse. Los hilos delgados de humo son normales, pero un aumento significativo en la cantidad de humo indica que el papel está cerca de encenderse y, por lo tanto, el calentamiento debe suspenderse temporalmente. Cualquier flama debe extinguirse de inmediato con una tapa o cubierta de crisol. (La tapa puede decolorarse por la condensación de productos de la combustión del carbono. Estos productos deben retirarse de la cubierta o tapa por calcinación para confirmar la ausencia de partículas del precipitado.) Cuando no se detecta más humo, el calor se aumenta para eliminar el carbono residual. De ser necesario, un fuerte calentamiento puede aplicarse. Esta secuencia suele preceder la calcinación final de un precipitado en un horno de mufla, donde una atmósfera reductora es igualmente indeseable.

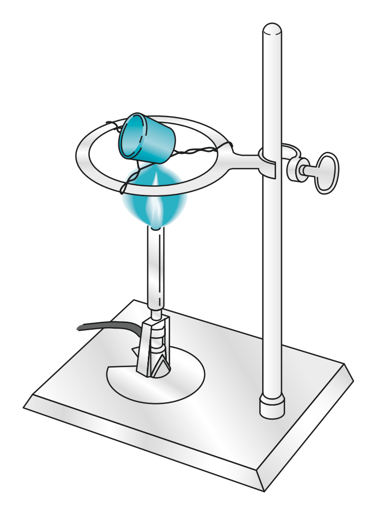


Figura 2.15 Calcinación de un precipitado. El crisol se muestra en la posición adecuada para la carbonización preliminar.

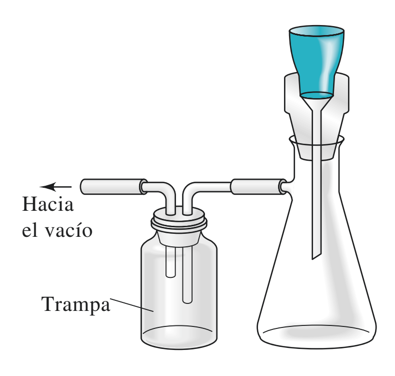


Figura 2.16 Sistema para filtración por vacío. La trampa aísla al matraz de la fuente de vacío.

Uso de crisoles de filtración

Cuando puede utilizarse un crisol de filtración, en lugar de papel filtro, se utiliza un sistema de filtración (**figura 2.16**). La trampa aísla al matraz de la fuente de vacío.

2F.4 Reglas para manipular objetos calientes

El seguimiento cuidadoso de las siguientes reglas minimizará la posibilidad de pérdida accidental de un precipitado:

1. Practique las manipulaciones ajenas o desconocidas antes de ponerlas en práctica.
2. Nunca coloque un objeto caliente sobre la mesa de trabajo. Colóquelo sobre una malla metálica o sobre un plato de cerámica resistente al calor.
3. Permita que un crisol que ha sido sujeto a la flama directa de un mechero o a un horno de mufla se enfríe momentáneamente (sobre una malla metálica o sobre un plato de cerámica) antes de transferirlo al desecador.
4. Mantenga escrupulosamente limpios las pinzas y fórceps utilizados para manipular objetos calientes. En particular, no permita que las puntas hagan contacto con la mesa de trabajo.

2G MEDICIÓN DEL VOLUMEN

La medición precisa del volumen es tan importante para cualquier método analítico como lo es la medición de la masa.

2G.1 Unidades de volumen

El **litro** es un decímetro cúbico. El **mililitro** es 10^{-3} L.

La unidad de volumen es el **litro** (L), definida como un decímetro cúbico. El **mililitro** (mL) es un milésimo de un litro (0.001 L) y se utiliza cuando el litro representa una unidad de volumen (inconvenientemente) muy grande. El **microlitro** (μL) es 10^{-6} L o 10^{-3} mL.

2G.2 Efecto de la temperatura sobre las mediciones de volumen

El volumen ocupado por una masa determinada de líquido varía con la temperatura, al igual que lo hace el dispositivo que sostiene el líquido durante la medición. La mayoría de los dispositivos de medición volumétrica tienen un bajo coeficiente de expansión. Por lo tanto, las variaciones en el volumen de un contenedor con respecto a la temperatura no necesitan considerarse en un trabajo analítico ordinario.

El coeficiente de expansión de disoluciones acuosas diluidas (aproximadamente 0.0025%/°C) es tal que un cambio de 5 °C tiene un efecto cuantificable sobre la confiabilidad de mediciones volumétricas ordinarias.

EJEMPLO 2.2

Una muestra de 40.00 mL se toma de una disolución acuosa a 5 °C. ¿Qué volumen ocupará a 20 °C?

$$V_{20°} = V_{5°} + 0.00025(20 - 5)(40.00) = 40.00 + 0.15 = 40.15 \text{ mL}$$

Las mediciones volumétricas deben ser referidas a una temperatura estándar, por lo común de 20 ºC. La temperatura ambiente de la mayoría de los laboratorios es suficientemente cercana a 20 ºC, por lo cual no es necesario realizar correcciones en las mediciones para disoluciones acuosas. En contraste, el coeficiente de expansión de líquidos orgánicos puede ser suficientemente grande para necesitar de correcciones incluso para diferencias de temperatura menores que 1 ºC.

2G.3 Equipo para la medición precisa del volumen

El volumen puede medirse confiablemente con una **pipeta**, una **bureta** o un **matraz volumétrico**.

El equipo volumétrico está rotulado por el fabricante para indicar no solo la forma de calibración (generalmente TD de "para entregar" o TC "para contener", por sus siglas en inglés), sino también la temperatura a la cual funciona con precisión la calibración. Las pipetas y buretas generalmente se han calibrado para entregar un volumen específico. Los matraces volumétricos, en cambio, se calibran para contener volúmenes específicos.

❮ El material de vidrio se divide en clase A o clase B. El material de la clase A es manufacturado para las más altas tolerancias con vidrio pyrex, borosilicato o vidrio kimax (observe las tablas en las páginas 36 y 37). Las tolerancias del material de clase B (o material económico) son alrededor del doble de aquellas de la clase A.

Pipetas

Las pipetas permiten la transferencia de volúmenes conocidos desde un contenedor hacia otro. Los tipos más comunes se muestran en la **figura 2.17**, y la información relacionada con su uso se encuentra en la **tabla 2.2**. Una pipeta **volumétrica**, o **de transferencia**, (figura 2.17*a*) entrega un solo volumen fijo entre 0.5 y 200 mL. Muchas de estas pipetas

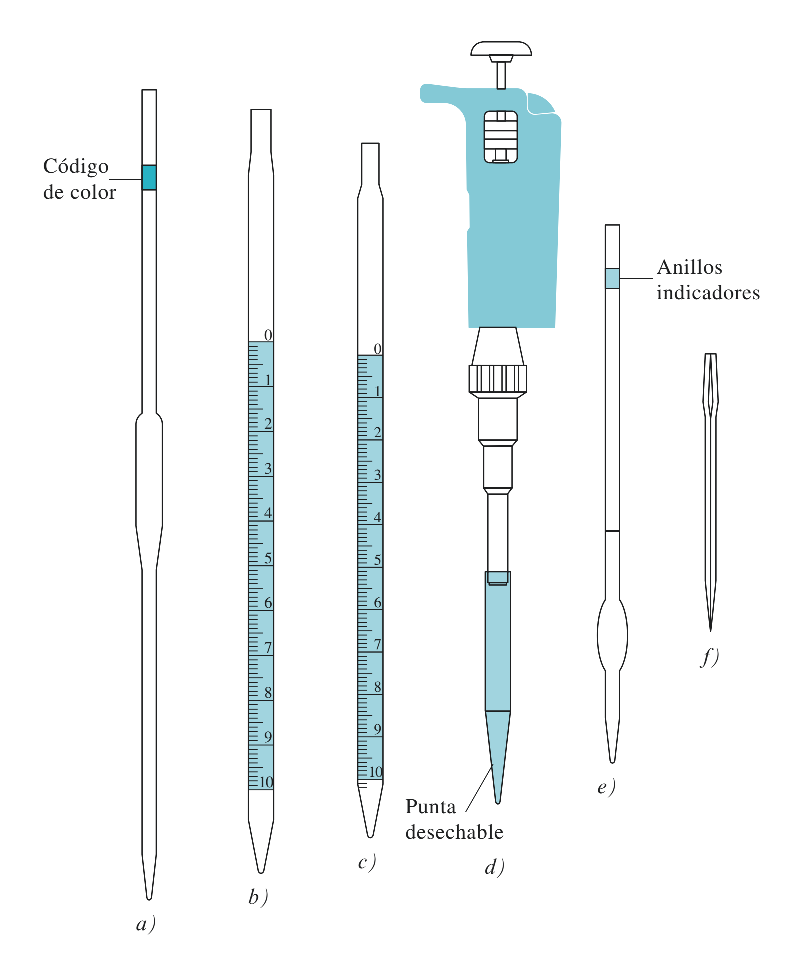


Figura 2.17 Pipetas típicas: *a*) pipeta volumétrica, *b*) pipeta Mohr, *c*) pipeta serológica, *d*) micropipeta Eppendorf, *e*) pipeta Ostwald–Folin, *f*) pipeta lambda.

TABLA 2.2

Características de las pipetas

Nombre	Tipo de calibración*	Función	Capacidad disponible, mL	Tipo de drenaje
Volumétrica	TD	Entrega de volumen fijo	1–200	Libre
Mohr	TD	Entrega de volumen variable	1–25	Para bajar la línea de calibración
Serológica	TD	Entrega de volumen variable	0.1–10	Expulsa la última gota**
Serológica	TD	Entrega de volumen variable	0.1–10	Para bajar la línea de calibración
Ostwald-Folin	TD	Entrega de volumen variable	0.5–10	Expulsa la última gota**
Lambda	TC	Contiene un volumen fijo	0.001–2	Lavar con un disolvente adecuado
Lambda	TD	Entrega de volumen fijo	0.001–2	Expulsa la última gota**
Eppendorf	TD	Entrega de volumen fijo o variable	0.001–1	Vacío de punta por desplazamiento de aire

*TD, para entregar; TC, para contener.
**Un anillo esmerilado cerca de la parte superior de la pipeta indica que la última gota está por ser expulsada.

tienen un código de color para cada volumen, para su mejor identificación y ordenamiento. Las **pipetas de medición** (figura 2.17*b* y *c*) están calibradas en unidades que permiten entregar prácticamente cualquier volumen a una capacidad máxima que varía entre 0.1 y 25 mL.

Todas las pipetas volumétricas y de medición se llenan hasta una marca de calibración, pero la forma en la cual se completa la transferencia depende de cada tipo particular. Puesto que la mayoría de los líquidos son atraídos hacia el vidrio, una cantidad baja de líquido tiende a permanecer en la punta después de haber vaciado la pipeta. Este líquido residual permanece en las pipetas volumétricas y en las residuales, pero no en otro tipo de pipetas (véase la tabla 2.2).

Las micropipetas Eppendorf manuales (véase la figura 2.17*d* y la **figura 2.18*a***) entregan volúmenes ajustables de líquido en mililitros. En este tipo de pipetas, un volumen de aire ajustable se desplaza de la punta de plástico desechable al presionar el botón hasta el primer alto. Este botón opera como un pistón impulsado por un resorte que desplaza el aire fuera de la pipeta. El volumen de aire desplazado puede variarse mediante un tornillo micrométrico de ajuste localizado en la parte superior del dispositivo. La punta de plástico se coloca dentro del líquido y la presión se libera del botón, ocasionando que el líquido se desplace al interior de la punta. La punta es colocada contra las paredes del vaso receptor y el botón se presiona nuevamente hasta el primer alto. Después de un segundo, el botón se presiona hasta el segundo alto, el cual vacía completamente la punta. El intervalo de volúmenes y precisión de las pipetas de este tipo se muestran al margen. La exactitud y precisión de las pipetas automáticas dependen, en parte, de la habilidad y experiencia de los operadores y, por lo tanto, deben ser calibradas para trabajos cruciales.

Numerosas pipetas *automáticas* están disponibles para situaciones que requieren la entrega repetida de un volumen particular. Además, ahora están disponibles unas micropipetas motorizadas, controladas por computadora (véase la **figura 2.18*b***). Estos dispositivos están programados para funcionar como pipetas, dispensadores de múltiples volúmenes, buretas y para diluir muestras. El volumen deseado se ajusta mediante una palanca y botones y se despliega en una pantalla LCD. El pistón movido por un motor dispensa el líquido. Los volúmenes máximos varían entre los 10 µL y 20 mL.

Tolerancias, Pipetas de transferencia clase A

Capacidad, mL	Tolerancias, mL
0.5	±0.006
1	±0.006
2	±0.006
5	±0.01
10	±0.02
20	±0.03
25	±0.03
50	±0.05
100	±0.08

Intervalo y precisión de las micropipetas Eppendorf típicas

Intervalo de volumen, µL	Desviación estándar, µL
1–20	<0.04 @ 2 µL
	<0.06 @ 20 µL
10–100	<0.10 @ 15 µL
	<0.15 @ 100 µL
20–200	<0.15 @ 25 µL
	<0.30 @ 200 µL
100–1000	<0.6 @ 250 µL
	<1.3 @ 1000 µL
500–5000	<3 @ 1.0 mL
	<8 @ 5.0 mL



a)



b)

Figura 2.18 *a)* Pipeta automática de volumen variable, 100–1000 μL. En 100 μL, su exactitud es de 3.0%, y su precisión, de 0.6%. En 1000 μL, su exactitud es de 0.6%, y su precisión, de 0.2%. El volumen se ajusta girando la rueda que se muestra en la imagen. El volumen mostrado es de 525 μL.

Buretas

Las buretas, al igual que las pipetas de medición, permiten entregar cualquier volumen hasta la capacidad máxima del dispositivo. La precisión asequible con una bureta es considerablemente mayor que aquella de una pipeta.

Una bureta consiste en un tubo calibrado que aloja el titulante, o valorante, más un arreglo de válvula por el cual se controla el flujo del titulante. Esta válvula es la principal fuente de diferencias entre las buretas. La válvula más simple consiste en una perla de vidrio contenida dentro de una tubería corta de goma que conecta la bureta y su punta (véase la **figura 2.19*a***). El líquido fluye sobre la perla solo cuando la tubería se deforma.

Una bureta equipada con una llave de paso de vidrio, que funciona como válvula, yace sobre un lubricante entre la superficie de vidrio de la llave de paso y el barril, formando un sello hermético. Algunas disoluciones, notablemente las bases, causan que la llave de paso se congele cuando están en contacto con las superficies esmeriladas por periodos prolongados. Por esta razón, las llaves de paso deben lavarse después de cada uso. La mayoría de las buretas producidas en las últimas décadas tienen válvulas de Teflón® que no son afectadas por la mayoría de los reactivos comunes y que no requieren lubricante (véase la **figura 2.19*b***).

Tolerancias, buretas de clase A

Volumen, mL	Tolerancias, mL
5	±0.01
10	±0.02
25	±0.03
50	±0.05
100	±0.20

Matraces volumétricos

Los matraces volumétricos (véase la **figura 2.20**) se fabrican con capacidades que varían entre 5 mL hasta 5 L y se calibran generalmente para contener (TC) un volumen específico cuando se llenan hasta una línea marcada en el cuello del matraz. Se utilizan para la preparación de disoluciones estándar y para la dilución por el aforo de muestras a un volumen fijo antes de tomar alícuotas con una pipeta. Algunos están calibrados para entregar (TD) líquidos y se distinguen por dos líneas de referencia en el cuello. Si se desea entregar el volumen establecido, el matraz se llena hasta la línea superior.

Tolerancias, matraces volumétricos de clase A

Capacidad, mL	Tolerancias, mL
5	±0.02
10	±0.02
25	±0.03
50	±0.05
100	±0.08
250	±0.12
500	±0.20
1000	±0.30
2000	±0.50

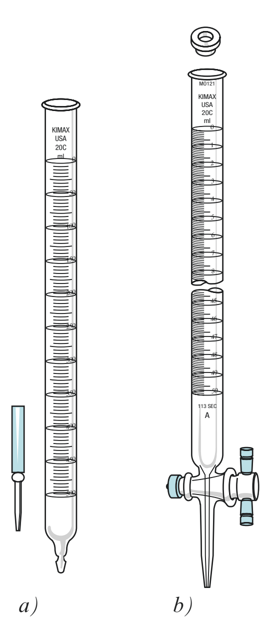


Figura 2.19 Buretas: *a*) válvula de perla de vidrio, *b*) válvula de teflón.

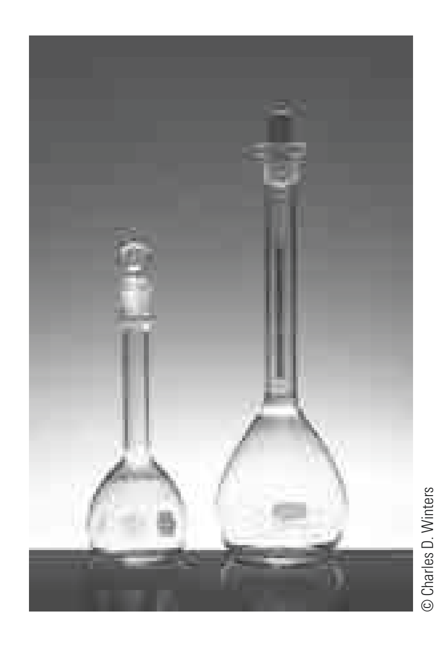


Figura 2.20 Matraces volumétricos típicos.

2G.4 Uso del equipo volumétrico

El fabricante rotula las marcas de volumen en el equipo volumétrico limpio. El mismo grado de limpieza es necesario en el laboratorio si se desea que las marcas tengan el significado establecido. Solo las superficies de vidrio limpias soportan una película uniforme de líquido. La suciedad o la presencia de aceite causan discontinuidades en esta película, así que si se observan estas discontinuidades, es casi seguro que la superficie esté sucia.

Limpieza

Un breve remojado en una disolución caliente de detergente es normalmente suficiente para remover la grasa y suciedad responsables de las discontinuidades en la película de agua. El remojado prolongado debe evitarse, porque es común que se desarrolle un área áspera o anillo en la interfaz detergente/aire. Este anillo no puede removerse y causa una discontinuidad en la película de agua que daña la utilidad del equipo.

Después de limpiar el equipo, este debe enjuagarse exhaustivamente con agua del grifo y, después, con tres o cuatro porciones de agua destilada. En raras ocasiones es necesario secar el material volumétrico.

Evasión del paralaje

Un **menisco** es la superficie curva de un líquido en su interfaz con la atmósfera.

El **paralaje** es el desplazamiento aparente del nivel de un líquido o de un apuntador con respecto a la orientación del observador. El paralaje ocurre cuando un objeto es observado desde una posición distinta del ángulo recto con respecto al objeto.

La superficie de un líquido confinado en un tubo estrecho presenta una curvatura marcada, llamada **menisco**. Es una práctica común utilizar la parte inferior del menisco como punto de referencia en la calibración y uso del equipo volumétrico. Este valor mínimo puede ser establecido de manera más exacta si se sostiene una tarjeta opaca o una pieza de papel detrás de las marcas de graduación.

Al leer volúmenes, el ojo debe estar al nivel de la superficie del líquido para evitar un error debido al **paralaje**. El paralaje es una condición que causa que el volumen parezca menor que su valor real si el menisco es observado desde arriba y que parezca mayor si el menisco es observado desde abajo (véase la **figura 2.21**).

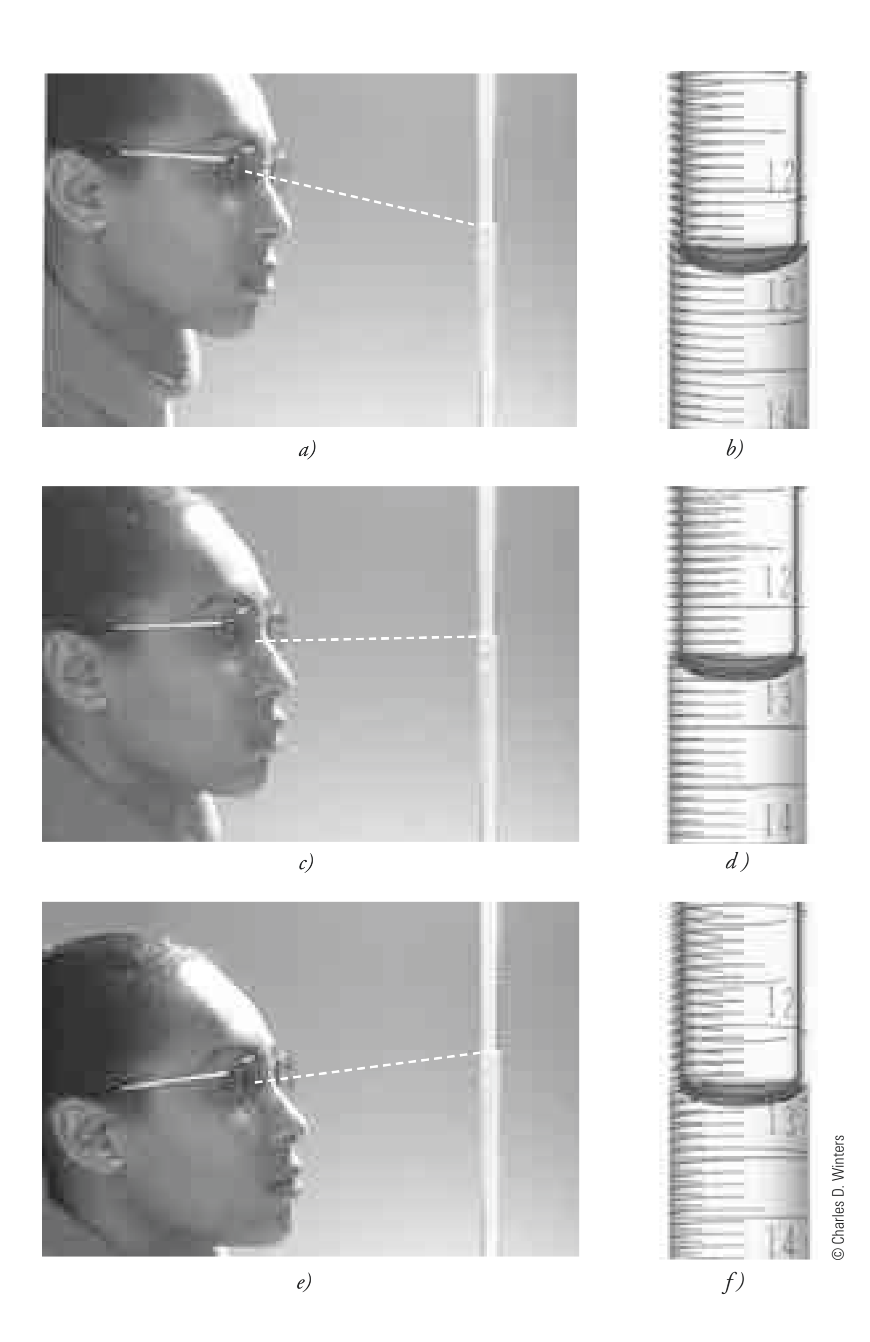


Figura 2.21 Lectura de una bureta. *a*) La estudiante lee la bureta desde una posición sobre la línea perpendicular a la bureta y toma una lectura de *b*) 12.58 mL. *c*) La estudiante lee la bureta desde una posición al nivel de la línea perpendicular a la bureta y toma una lectura de *d*) 12.62 mL. *e*) La estudiante lee la bureta desde una posición inferior a la línea perpendicular de la bureta y toma una lectura de *f*) 12.67 mL. Para evitar el problema del paralaje, las lecturas de buretas deben realizarse consistentemente sobre una línea perpendicular a la bureta, como se muestra en *c*) y *d*).

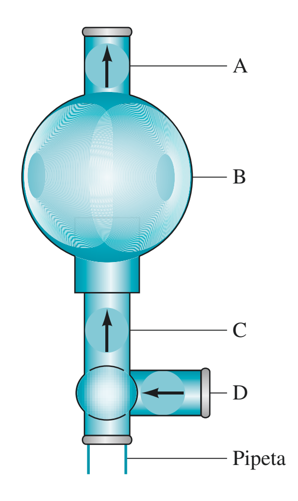
2G.5 Instrucciones para usar una pipeta

Las siguientes instrucciones son adecuadas específicamente para pipetas volumétricas, pero pueden modificarse para su uso en otros instrumentos.

El líquido ingresa a la pipeta por la aplicación de un ligero vacío. *Nunca succione con la boca, porque corre el riesgo de ingerir accidentalmente el líquido que se manipula.* Utilice una propipeta para succionar (como la que se muestra en la parte superior de la siguiente página) o un dispositivo similar de tantos disponibles en el mercado.

Limpieza

Tome una disolución de detergente hasta un nivel de 2 a 3 cm sobre la marca de calibración de la pipeta. Drene esta disolución y enjuague la pipeta con varios volúmenes de agua del grifo. Revise si hay discontinuidades en la película de agua y repita el procedimiento de limpieza en caso de ser necesario. Finalmente, llene la pipeta con agua destilada



Muchos dispositivos para llenar pipetas y dispensar líquidos se encuentran disponibles en el mercado. El dispositivo mostrado aquí se puede conseguir con varios proveedores y fabricantes. Originalmente se llamó **Propipeta**®: es un dispositivo muy útil para tomar y dispensar líquidos. Consiste en un bulbo de goma (*B*) unido a tres secciones cortas de tubería. Cada sección de tubería contiene una pequeña esfera químicamente inerte (*A*, *C* y *D*), las cuales funcionan como una válvula para permitir el flujo de aire en las direcciones indicadas por las flechas. Las válvulas se abren cuando se presiona con el pulgar y el dedo índice. La parte inferior del dispositivo se ajusta en la parte superior de una pipeta. La operación inicia al abrir la válvula *A* y presionar el bulbo *B* para expulsar el aire contenido en el bulbo. Entonces, la válvula *A* se cierra y la *C* se abre para permitir el paso del líquido dentro de la pipeta hasta el nivel deseado, después de lo cual se cierra la válvula *C*. El nivel del líquido en la pipeta es ajustado al abrir cuidadosamente la válvula *D* y, finalmente, el líquido en la pipeta se dispensa al abrir completamente la válvula *D*.

hasta una tercera parte de su capacidad y rote cuidadosamente la pipeta para que se moje toda la superficie interior. Repita este paso por lo menos en dos ocasiones.

Medición de alícuotas

Una **alícuota** es una fracción medida del volumen de una muestra líquida.

Tome una pequeña porción del líquido muestra con la pipeta (véase la **figura 2.22*a***) y moje la superficie interior (**figura 2.22*b***). Repita estos pasos con *al menos* dos porciones adicionales. Llene con mucho cuidado la pipeta hasta un nivel ligeramente superior a la marca de graduación. Asegúrese de que no haya burbujas en el líquido o espuma en su superficie. Con la punta de la pipeta, toque la pared del recipiente (*no* del contenedor donde se transferirá la alícuota) como se muestra en la **figura 2.22*c*** y lentamente permita que el nivel del líquido descienda. Cuando la parte inferior del menisco coincida con la marca de graduación (**figura 2.22*d***), detenga el flujo. Retire la pipeta del matraz volumétrico, inclínela hasta que el líquido suba un poco al interior de la pipeta y limpie la punta con un pañuelo libre de pelusa como se muestra en la **figura 2.22*e***. Coloque la punta de la pipeta dentro del recipiente receptor y permita que el líquido fluya (**figura 2.22*f***). Cuando el flujo libre cese, descanse la punta de la pipeta contra la pared interna de la pared del recipiente receptor durante 10 segundos (**figura 2.22*g*, *h***). Finalmente, retire la pipeta rotándola para remover cualquier líquido que permanezca en la punta de la pipeta volumétrica. *El pequeño volumen que queda en el interior de la pipeta no debe ser soplado o enjuagado en el recipiente.* Enjuague exhaustivamente la pipeta después de usarla.

2G.6 Instrucciones para el uso de una bureta

Una bureta debe ser lavada con mucho cuidado antes de usarla, y su válvula debe ser hermética.

Limpieza

Limpie exhaustivamente el tubo de la bureta con detergente y una escobilla larga. Enjuague en varias ocasiones con agua del grifo y después con agua destilada. Observe que no haya discontinuidades en la película de agua. Repita el tratamiento si es necesario.

Lubricación de una llave de paso de vidrio

Retire con cuidado toda la grasa vieja de la llave de paso de vidrio y de su barril con una toalla de papel y seque completamente ambas partes. Engrase un poco la llave de paso, cuidando que no alcance el área adyacente al orificio. Inserte la llave de paso en el barril y rótela vigorosamente, aplicando una ligera presión hacia el interior. Sabemos que se ha utilizado una cantidad adecuada de lubricante cuando 1) el área de contacto entre la llave de paso y el barril parece casi transparente, 2) el sello es hermético y 3) la grasa no ha alcanzado la punta.

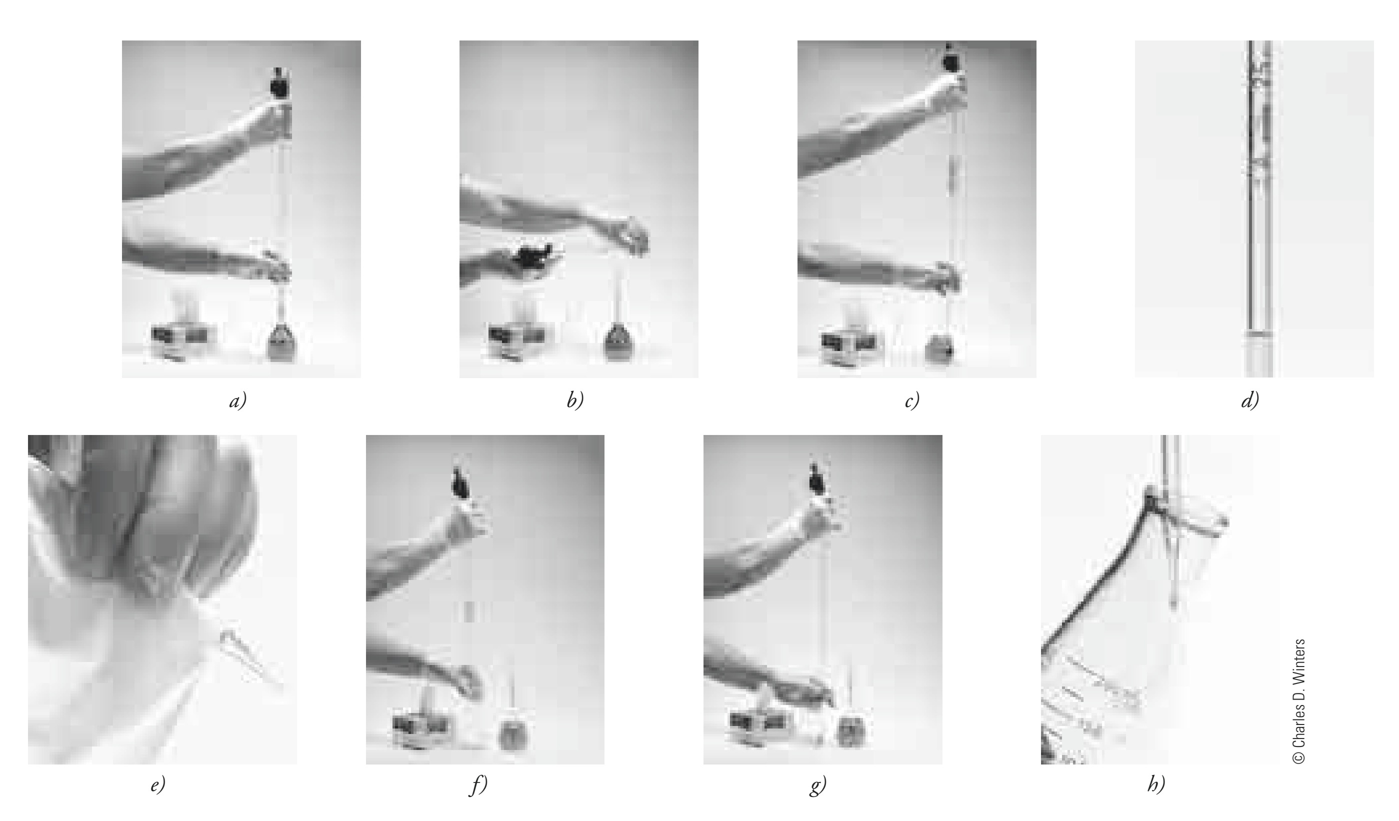


Figura 2.22 Entrega de una alícuota. *a)* Tome una pequeña cantidad del líquido con la pipeta y *b)* moje la superficie interior inclinando y rotando la pipeta. Repita este proceso en dos o más ocasiones. Tome líquido con la pipeta hasta que este se encuentre unos centímetros sobre la línea de calibración de la pipeta. Mientras sostiene la punta de la pipeta contra la superficie interior del matraz volumétrico *c)*, permita que el nivel del líquido descienda hasta que la parte inferior del menisco esté alineada con la línea de calibración *d)*. Retire la pipeta del matraz volumétrico, inclínela *e)* hasta que el líquido suba ligeramente por la pipeta y limpie la punta con un pañuelo libre de pelusa, como se muestra. Mientras mantiene la pipeta en posición vertical *f)* deje que el líquido fluya hacia el matraz o recipiente receptor hasta que solo quede una pequeña porción de líquido en el interior de la punta y quede una gota en la parte externa. Incline el matraz receptor ligeramente, como se muestra en *g)* y, finalmente, toque la pared del matraz con la punta de la pipeta *h)*. Cuando haya completado este paso, una pequeña cantidad de líquido permanecerá en la pipeta. No remueva el líquido remanente. La pipeta está calibrada para entregar, de forma reproducible, su volumen calibrado considerando que este líquido permanece en la punta.

Observaciones

1. Las películas de grasa que no son removidas por la disolución de limpieza pueden eliminarse con disolventes orgánicos, como acetona o alcoholes. El lavado minucioso con detergente debe seguir este tratamiento con disolventes orgánicos. No se recomienda utilizar lubricantes de silicona porque la contaminación que pueden causar es muy difícil, si no es que imposible, de eliminar.
2. Mientras el flujo de líquido no se encuentre obstruido, la presencia de grasa en la llave de paso no es un asunto muy grave. La remoción o eliminación se logra mejor con disolventes orgánicos. Si ocurre una obstrucción de la llave durante una valoración, esta puede removerse calentando *lentamente* la punta con un fósforo encendido.
3. Antes de que una bureta vuelva a utilizarse después de ser ensamblada de nuevo, es recomendable comprobar que no haya fugas. Para ello, simplemente llene la bureta con agua y observe si la lectura de volumen varía con el transcurso del tiempo.

❮ Las mediciones realizadas con bureta deben estimarse al 0.01 mL más cercano.

Llenado

Asegúrese de que la llave de paso esté cerrada. Añada entre 5 a 10 mL del titulante y rote cuidadosamente la bureta para que el interior se moje por completo. Permita que el líquido drene a través de la punta. *Repita este procedimiento al menos dos veces más.* Después llene la


© Charles D. Winters

Figura 2.23 Método recomendado para la manipulación de una llave de paso de una bureta.

bureta sobre la marca del cero. Libere las burbujas de aire de la punta rotando rápidamente la llave de paso y permitiendo que pasen pequeñas cantidades del líquido. Por último, baje el nivel del líquido para que coincida con la marca de cero. Permita que se drene (~1 min) y registre el volumen de lectura inicial, estimado al 0.01 mL más cercano.

Valoración

La **figura 2.23** ilustra el método predilecto para manipular una llave de paso. Cuando coloca sus manos como se muestra, su empuñadura sobre la llave de paso tiende a sostenerla con firmeza. Asegúrese de que la punta de la bureta se encuentre dentro del matraz de valoración e introduzca el titulante en incrementos de 1 mL. Agite suavemente de manera constante para asegurar que se mezclen por completo. Disminuya en forma progresiva el volumen de los incrementos conforme avanza la valoración y añada gota a gota el titulante conforme el líquido se acerca al punto final (observación 2). Cuando parezca que solo faltan unas gotas para alcanzar el punto final, enjuague las paredes del contenedor (observación 3). Permita que el titulante drene por la pared interna de la bureta (al menos 30 segundos) al final de la valoración. Registre el volumen final, de nuevo con una precisión cercana a 0.01 mL.

Observaciones

1. Cuando no están familiarizadas con una valoración específica, algunas personas suelen preparar una muestra extra. No se tiene ningún cuidado particular con su valoración porque su función es revelar la naturaleza del punto final y proporcionar una estimación aproximada de los requerimientos del titulante. Este sacrificio deliberado de una muestra suele resultar en ahorro de tiempo.
2. Incrementos menores que el volumen de una gota pueden alcanzarse permitiendo que una cantidad pequeña de volumen del titulante se forme en la punta de la bureta y, posteriormente, tocando la punta de la pared del matraz. Esta gota parcial se combina con el líquido contenido en el matraz, como se explica en la observación 3.
3. En lugar de ser enjuagado hacia el final de una valoración, el matraz puede ser inclinado y rotado para que el líquido se mezcle con cualquier gota que permanezca adherida a la superficie interna.

2G.7 Instrucciones para utilizar un matraz volumétrico

Antes de comenzar a utilizarlos, los matraces volumétricos deben lavarse con detergente y ser enjuagados exhaustivamente. En raras ocasiones necesitan secarse. No obstante, si es necesario secarlos, la mejor forma es colocando el matraz en posición invertida. La inserción de un tubo de vidrio conectado a la línea de vacío acelera el proceso.

Pesada directa en un matraz volumétrico

El soluto debe estar completamente disuelto antes de diluirlo hasta la marca de calibración.

La preparación directa de una disolución estándar requiere la introducción de una masa conocida de soluto en un matraz volumétrico. El uso de un embudo para polvo minimiza la posibilidad de perder alguna porción del sólido durante la transferencia. Enjuague el embudo exhaustivamente y recolecte los lavados en el matraz.

El procedimiento anterior puede no ser apropiado si es necesario calentar para disolver el soluto. En ese caso, pese el sólido en un vaso de precipitado o en un matraz, añada disolvente, caliente hasta disolver el soluto y permita que la disolución se enfríe a temperatura ambiente. Transfiera esta disolución a un matraz volumétrico, como se describe en la sección siguiente.

Transferencia cuantitativa de un líquido a un matraz volumétrico

Coloque un embudo en el cuello del matraz volumétrico y utilice una varilla de agitación para dirigir el flujo del líquido desde el vaso de precipitado hacia el embudo. Con la varilla de

agitación, transfiera la última gota del líquido en la boquilla del vaso de precipitado. Enjuague con agua destilada tanto el vaso de precipitado como la varilla de agitación y transfiera los lavados al matraz volumétrico. Repita el proceso de enjuagado *al menos* en dos ocasiones.

Aforo a la marca de calibración

Después de transferir el soluto, llene el matraz cerca de la mitad de su capacidad y agite el contenido para acelerar su disolución. Agregue más disolvente y mezcle de nuevo. Lleve el nivel del líquido a un nivel ligeramente por debajo de la marca de calibración y espere un tiempo para que se drene (~1 min). Utilice un gotero para hacer adiciones finales de disolvente (véase la nota siguiente). Tape con firmeza el matraz e inviértalo en repetidas ocasiones para asegurar el mezclado. Transfiera el contenido a un frasco de almacenamiento ya sea seco o enjuagado varias veces con porciones pequeñas de la disolución del matraz.

Observación

Si el líquido supera la marca de calibración, como ocurre a menudo, la disolución puede guardarse para corregir el exceso de volumen. Marque la ubicación del menisco. Una vez que el matraz haya sido vaciado, rellene cuidadosamente con agua hasta la marca de calibración del fabricante. Utilice una bureta para determinar la cantidad adicional de volumen necesario para llenar el matraz de tal manera que el menisco alcance la marca que usted puso en el matraz. Este volumen debe sumarse al volumen nominal del matraz cuando calcule la concentración de la disolución.

2H CALIBRACIÓN DEL MATERIAL VOLUMÉTRICO

El material volumétrico se calibra al medir la masa de un líquido (generalmente agua destilada o desionizada) de densidad y temperatura conocidas que está contenida en el material volumétrico o que se entrega con él. Al efectuar una calibración, debe realizarse la corrección por flotabilidad (sección 2D.4), porque la densidad del agua es muy diferente de las masas de referencia.

Los cálculos asociados con la calibración consumen mucho tiempo si se realizan manualmente, pero pueden automatizarse en una hoja de cálculo, la cual requiere un poco más de tiempo para ingresar los datos. La masa bruta de los datos se corrige por flotabilidad con la ecuación 2.1. A continuación, se obtiene el volumen del instrumento a la temperatura de calibración (T) dividiendo la densidad del líquido a dicha temperatura sobre la masa corregida. Finalmente, este volumen se corrige a la temperatura estándar de 20 ºC, como en el ejemplo 2.2.

La **tabla 2.3** ayuda a realizar los cálculos de flotabilidad. Las correcciones de la flotabilidad con respecto al acero inoxidable o a la masa del latón (la diferencia entre ambas es suficientemente reducida como para omitirla) y para el cambio de volumen de agua y de los contenedores de vidrio incorporados en estos datos. La multiplicación por el factor adecuado de la tabla 2.3 convierte la masa del agua a una temperatura T en 1) el volumen correspondiente a dicha temperatura o 2) el volumen a 20 ºC.

EJEMPLO 2.3

Una pipeta de 25 mL entrega 24.976 g de agua pesada contra la masa del acero inoxidable a 25 °C. Utilice los datos de la tabla 2.3 para calcular el volumen entregado por esta pipeta a 25 °C y el volumen si la pesada se realizara a 20 °C.

Solución

A 25 °C: $V = 24.976 \text{ g} \times 1.0040 \text{ mL/g} = 25.08 \text{ mL}$

A 20 °C: $V = 24.976 \text{ g} \times 1.0037 \text{ mL/g} = 25.07 \text{ mL}$

TABLA 2.3

Volumen ocupado por 1.000 g de agua pesado en el aire contra el peso del acero inoxidable*

	Volumen, mL	
Temperatura, *T*, °C	**A *T***	**Corregido a 20 °C**
10	1.0013	1.0016
11	1.0014	1.0016
12	1.0015	1.0017
13	1.0016	1.0018
14	1.0018	1.0019
15	1.0019	1.0020
16	1.0021	1.0022
17	1.0022	1.0023
18	1.0024	1.0025
19	1.0026	1.0026
20	1.0028	1.0028
21	1.0030	1.0030
22	1.0033	1.0032
23	1.0035	1.0034
24	1.0037	1.0036
25	1.0040	1.0037
26	1.0043	1.0041
27	1.0045	1.0043
28	1.0048	1.0046
29	1.0051	1.0048
30	1.0054	1.0052

*Se han aplicado las correcciones por flotabilidad (pesos del acero inoxidable) y los cambios en el volumen del contenedor.

2H.1 Instrucciones generales para calibrar material

Todo el material volumétrico debe estar libre de discontinuidades en la película de agua antes de ser calibrado. Las buretas y pipetas no necesitan estar secas, pero los matraces volumétricos deben ser drenados y secados exhaustivamente a temperatura ambiente. El agua utilizada para la calibración debe estar en equilibrio térmico con su entorno. Esta condición se establece mejor cuando se anota la temperatura en intervalos frecuentes y se espera hasta que no ocurran cambios.

Aunque una balanza analítica puede utilizarse para la calibración, la pesada con precisión en la escala de miligramos es perfectamente útil para la mayoría de los volúmenes, a excepción de los muy pequeños. Por ello, se recomienda utilizar una balanza de carga superior, en lugar de una balanza analítica. Pueden utilizarse como receptores frascos para pesar o pequeños matraces cónicos para el líquido que se calibra.

Calibración de una pipeta volumétrica

Determine la masa del contenedor receptor con una precisión en la escala de miligramos. Transfiera una porción de agua a temperatura equilibrada al recipiente receptor con la pipeta, pese el receptor y su contenido (de nuevo, con una precisión cercana al miligramo) y calcule la masa del agua dispensada a partir de la diferencia en las masas. Repita la calibración varias veces y calcule el volumen medio dispensado y su desviación estándar.

Calibración de una bureta

Llene la bureta con agua a temperatura equilibrada y asegúrese de que no haya burbujas de aire atrapadas en la punta. Espere cerca de un minuto para que se drene y baje el nivel del líquido hasta que el menisco alcance la marca de 0.00 mL. Con la punta de la bureta, toque la pared de un vaso de precipitado para remover cualquier gota adherida. Espere 10 minutos y compruebe el volumen. Si la llave de paso está bien cerrada y

ajustada, no debe haber cambios perceptibles. Durante este intervalo, pese (con precisión cercana al miligramo) un matraz cónico de 125 mL con una tapa de goma.

Una vez que se ha confirmado el funcionamiento correcto de la llave de paso, transfiera lentamente (a cerca de 10 mL/min) alrededor de 10 mL de agua al matraz. Toque la pared del matraz con la punta de la bureta. Espere un minuto, registre el volumen que fue dispensado y rellene la bureta. Pese el matraz y su contenido con una precisión cercana al miligramo. La diferencia entre esta masa y el valor inicial es la masa del agua dispensada. Utilice la tabla 2.3 para convertir esta masa en el volumen verdadero. Repita la calibración hasta que alcance una concordancia de ± 0.02 mL.

Comenzando de nuevo desde la marca de cero, repita la calibración, en esta ocasión dispensando 20 mL en el recipiente receptor. Evalúe la bureta en intervalos de 10 mL sobre su volumen total. Prepare una gráfica para poder aplicar la corrección como una función del volumen dispensado. La corrección asociada con cualquier intervalo puede determinarse a partir de esta gráfica.

Calibración de un matraz volumétrico

Pese el matraz limpio y seco con una precisión en la escala de miligramos. Llene el matraz hasta la marca equilibrada con agua y pese nuevamente. Con la ayuda de la tabla 2.3, calcule el volumen contenido.

Calibración de un matraz volumétrico en relación con una pipeta

La calibración de un matraz relativa a una pipeta proporciona un método excelente para dividir una muestra en alícuotas. Estas instrucciones son para una pipeta de 50 mL y un matraz volumétrico de 500 mL. Otras combinaciones de los volúmenes son igualmente útiles.

Transfiera cuidadosamente 10 alícuotas de 50 mL desde la pipeta hacia un matraz volumétrico de 500 mL. Señale la ubicación del menisco con un marcador permanente. Cubra con barniz para evitar que se borre la marca. El aforo hasta la marca de calibración permite que la misma pipeta dispense precisamente una alícuota de un décimo de la disolución en el matraz. Observe que es necesaria una nueva calibración si se utiliza otra pipeta.

2I LIBRETA DE LABORATORIO

Una libreta de laboratorio es necesaria para mantener registro de las mediciones y observaciones relacionadas con el análisis. Las páginas de la libreta deben estar numeradas (de ser necesario, las páginas deben ser numeradas a mano). La mayoría de las libretas son amplias, así que no es necesario amontonar los datos.

Las primeras páginas deben reservarse para una tabla de los contenidos que se actualizan conforme se obtienen las entradas, o datos.

2I.1 Mantenimiento de la libreta de laboratorio

1. *Registre directamente con tinta en la libreta todos los datos y observaciones*. Mantenga los datos lo más ordenados posible; es recomendable transcribir los datos de una hoja de papel a la libreta o de una libreta a otra. El riesgo de ordenar o transcribir incorrectamente los datos es que pueden arruinar un experimento, lo cual es inaceptable.
2. Rotule cada entrada o serie con un encabezado o marca. Por ejemplo, una serie de datos de pesada para un conjunto de crisoles debe contener el encabezado “masa de crisoles vacíos” (o algo similar), y la masa de cada crisol debe ser identificada por el mismo número o letra empleado para marcar el crisol.
3. Escriba la fecha en cada página de la libreta conforme la utilice.
4. *Nunca* intente borrar o eliminar una entrada incorrecta. En lugar de ello, márquela con una cruz o una línea horizontal y coloque la entrada correcta lo más cerca posible.

❮ Recuerde que solo puede descartar una medida experimental si tiene la certeza de que fue producida por un error experimental. Por lo tanto, debe registrar cuidadosamente las observaciones experimentales en su libreta lo más pronto posible.

❮ Un dato experimental registrado en una libreta de laboratorio no debe borrarse, sino que debe marcarse con una cruz.

No escriba sobre números incorrectos. Con el tiempo, puede ser imposible distinguir las entradas corregidas de las incorrectas.

5. *Nunca* retire una página de una libreta. Dibuje líneas diagonales en cualquier página que debe omitirse. Proporcione una explicación breve para explicar por qué se debe ignorar dicha página.

2I.2 Formato de la libreta

Debe consultar con su profesor acerca del formato que se utilizará para la libreta de laboratorio. Una convención es registrar los datos y observaciones en páginas consecutivas conforme se obtienen. El análisis completo se resume en la siguiente página disponible (es decir, en páginas contiguas). Como se muestra en la figura 2.4, la primera de estas páginas debe contener las siguientes entradas:

1. Título del experimento (“Determinación gravimétrica de cloruro”).
2. Un breve enunciado que explique los principios básicos del análisis.
3. Un resumen completo de las respuestas de pesada, volumétrica o del instrumento, necesarias para calcular los resultados.
4. Un reporte de los mejores valores para el conjunto y un enunciado acerca de su precisión.

La segunda página debe contener la siguiente información:

1. Ecuaciones de las reacciones principales del análisis.
2. Una ecuación que muestre cómo se calcularon los resultados.
3. Un resumen de las observaciones que parecen influir en la validez de un resultado particular o del análisis completo. *Cualquier entrada de este tipo debe registrarse originalmente en la libreta al momento de haber realizado la observación.*

2J SEGURIDAD EN EL LABORATORIO

Existe un riesgo inherente asociado con cualquier trabajo en un laboratorio químico. Los accidentes pueden y suelen ocurrir. El cumplimiento estricto de las siguientes reglas ayudará a evitar (o minimizar el efecto de) accidentes.

1. Antes de iniciar el trabajo en cualquier laboratorio, familiarícese con la ubicación del lavaojos, manta contra fuego, aspersor y extintor contra fuego más cercanos. Aprenda a usar cada uno de estos aparatos y no dude en utilizarlos en caso de ser necesario.
2. Utilice todo el tiempo protección para los ojos. El potencial de una grave y probablemente permanente lesión en los ojos obliga al uso de protección adecuada todo el tiempo por parte de estudiantes, profesores o instructores y visitantes. La protección para los ojos debe colocarse antes de entrar al laboratorio y debe ser usada sin interrupción hasta que se abandone el espacio de trabajo. Las lesiones en los ojos han ocurrido en personas que realizaban las tareas más inocuas, como cálculos informáticos o la anotación en una libreta de laboratorio. Los incidentes de este tipo suelen ser el resultado de la pérdida de control sobre un experimento. El uso de anteojos por prescripción médica no es un sustituto de la protección para los ojos aprobada por la Oficina para la Administración de Seguridad y Salud (OSHA, por sus siglas en inglés), de EU. En ningún caso deben utilizarse lentes de contacto mientras se trabaja en un laboratorio, porque los humos del laboratorio pueden reaccionar con ellos y causar daños en los ojos.
3. La mayoría de las sustancias químicas en un laboratorio son tóxicas, algunas son muy tóxicas y otras más –como las disoluciones concentradas de ácidos y bases– son altamente

[9]Véase también Howard M. Kanare, *Writing the Laboratory Notebook*, Washington, DC: American Chemical Society, 1985.

Determinación gravimétrica de cloruro 08

El cloruro, soluble en una muestra, fue precipitado como AgCl y pesado como tal

Masas de la muestra	1	2	3
Masa del recipiente más la muestra, g	27.6115	27.2185	26.8105
-menos masa del recipiente, g	27.2185	26.8105	26.4517
masa de la muestra, g	0.3930	0.4080	0.3588
Masas de los crisoles vacíos	~~20.7925~~	~~22.8311~~	~~21.2488~~
	20.7926	22.8311	~~21.2482~~
			21.2483
Masas de los crisoles con AgCl, g	~~21.4294~~	~~23.4920~~	~~21.8327~~
	~~21.4297~~	~~23.4914~~	21.8323
	21.4296	23.4915	
Masa de AgCl, g	0.6370	0.6604	0.5840
Porcentaje de Cl-	40.10	40.04	40.27
Porcentaje promedio Cl-		40.12	
Desviación estandar relativa	3.0 Partes por mil		

Fecha de inicio 10-1-12
Fecha de término 16-1-12

Figura 2.24 Página de datos de una libreta de laboratorio.

corrosivas. Evite el contacto de la piel con cualquiera de estos líquidos. En caso de que ocurra dicho contacto, coloque *inmediatamente* la región afectada bajo el chorro de agua del grifo y espere hasta que sea un lavado abundante. Si una disolución corrosiva se derrama sobre la ropa, retire inmediatamente la prenda. El tiempo es esencial, así que no se preocupe por la presencia de otras personas.

4. *Nunca* realice un experimento que no haya sido aprobado. La realización de experimentos no autorizados es causa de penalización en muchas instituciones.
5. Nunca trabaje solo en el laboratorio. Asegúrese de que haya alguien a la vista que pueda auxiliarlo.
6. Nunca lleve alimentos ni bebidas al laboratorio. *Nunca* beba del material de laboratorio. *Nunca* fume en el laboratorio.
7. Utilice siempre un bulbo u otro dispositivo para succionar líquidos al interior de una pipeta. *Nunca* lo haga con la boca.
8. Utilice calzado adecuado que cubra los pies (sandalias no). Mantenga detenido por una red el cabello largo. Una bata de laboratorio proporciona protección adicional y puede ser requerida.
9. Toque los objetos del laboratorio con cuidado, porque el vidrio caliente se observa igual que el vidrio frío.
10. Pula siempre con calor los tubos de vidrio recién cortados. *Nunca* intente forzar el extremo de un tubo de vidrio a través del agujero de un tapón. Asegúrese de que tanto el tapón como el tubo estén humedecidos con agua y detergente. Cuando inserte un vidrio dentro de una tapa, proteja sus manos con varias capas de toalla.
11. Utilice las campanas de extracción cuando puedan producirse gases tóxicos o nocivos. Sea precavido al inhalar olores de los experimentos. Utilice sus manos para llevar a su nariz los vapores liberados de los contenedores.
12. En caso de lesión notifique inmediatamente a su profesor.
13. Deseche las disoluciones y sustancias químicas como se instruye. En la mayoría de los lugares es ilegal vaciar en la tarja disoluciones que contengan metales o líquidos orgánicos. Para desechar dichos líquidos son necesarias medidas alternativas.



CAPÍTULO 3

Uso de hojas de cálculo en la química analítica



© Stephen Ausmus/Departamento de Agricultura de Estados Unidos

En la actualidad se pueden manejar las finanzas personales de manera rápida y sencilla utilizando aplicaciones de software como Quicken; asimismo, la comunicación con amigos, familia y colegas ha mejorado gracias al uso de programas como Mozilla, Thunderbird y Microsoft® Outlook. Lo anterior demuestra cómo la computadora personal ha revolucionado casi todos los aspectos de nuestra vida. Los fisicoquímicos utilizan aplicaciones como Gaussian, GAMESS y MPQCC para llevar a cabo cálculos cuánticos. A su vez, los bioquímicos y químicos orgánicos utilizan programas de mecánica molecular como Spartan para diseñar nuevas moléculas e investigar sus propiedades, y los químicos inorgánicos aprovechan ChemDraw para visualizar las moléculas que estudian. Algunos programas de software han trascendido la especialización y ahora se utilizan en diferentes campos. En la química analítica y en muchas otras áreas científicas, los programas que ofrecen hojas de cálculo permiten almacenar, analizar y organizar textos y datos numéricos. Microsoft® Excel es un ejemplo de este tipo de programas.

Gracias a la revolución de la computadora personal se ha diseñado una gran cantidad de aplicaciones para estudiantes, químicos, biólogos y para muchas ramas de la ciencia y la ingeniería. La hoja de cálculo es uno de los mejores ejemplos de este tipo de aplicaciones. Las hojas de cálculo son herramientas versátiles, poderosas y fáciles de usar. Su uso abarca el almacenamiento de datos, cálculos matemáticos, análisis estadísticos, ajuste de curvas, graficado de datos, análisis financieros, manejo de bases de datos y una variedad de tareas limitadas únicamente por la imaginación. Las hojas de cálculo de última generación poseen un sinfín de funciones que ayudan a los químicos analíticos a llevar a cabo diferentes tareas. A lo largo de este texto se presentan ejemplos de algunas y se muestra la manera en la que se emplean las hojas de cálculo actuales para llevarlas a cabo. Se utilizará Microsoft® Excel 2010 o 2007 para realizar estos ejemplos y ejercicios, ya que la popularidad y disponibilidad del programa es amplia. Se da por sentado que Excel está configurado con las opciones predeterminadas por el fabricante, a menos que se especifique lo contrario. Muchos otros ejemplos, explicaciones más detalladas de la metodología empleada en las hojas de cálculo, así como un tratamiento más amplio de algunas de las teorías de la química analítica pueden encontrarse en el texto auxiliar *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. edición*.[1]

En este capítulo se presenta una introducción a algunas operaciones básicas que son necesarias para el uso adecuado de una hoja de cálculo, como la manera de introducir textos y datos, la manera de dar formato a las celdas y el modo de llevar a cabo algunos cálculos útiles. En los capítulos posteriores se explora la manera de procesar y mostrar grandes cantidades de datos utilizando las funciones numéricas, estadísticas y gráficas integradas en Excel.

---

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

[1]Para mayor información sobre el uso de hojas de cálculo en química, véase S. R. Crouch y F. J. Holler, *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed., Belmont, CA:Brooks/Cole, 2014.

3A MANTENIMIENTO DE REGISTROS Y CÁLCULOS

Consideramos que la mejor manera de aprender es poniendo en práctica la información, en lugar de leer acerca de cómo ponerla en práctica. Aunque algunos desarrolladores de software han hecho grandes progresos en la producción de manuales útiles para usar sus productos, es bien conocido que cuando sabemos lo suficiente para leer eficientemente el manual de un programa, el manual deja de ser necesario. Con todo lo anterior en mente, se diseñaron una serie de ejercicios que muestran cómo se pueden aplicar las hojas de cálculo en el área de la química analítica. Durante el capítulo se presentan comandos y sintaxis únicamente cuando son necesarios para llevar a cabo tareas particulares; por lo tanto, se sugiere consultar la pantalla de ayuda de Excel en la documentación del software en caso de que necesite información más detallada. Para consultar la ayuda de Excel solo hace falta dar clic en el icono de Ayuda, en la esquina superior derecha de la pantalla de Excel, o presionar **F1**. En cualquiera de los dos casos, al hacerlo se despliega una nueva ventana que permite plantear preguntas escritas y obtener la ayuda correspondiente.

3A.1 Inicio

En este libro se da por sentado que el usuario está familiarizado con el uso de *Windows*™. Si se necesita ayuda para el uso de Windows, se sugiere consultar el apartado de *Inicio* en la guía de Windows o usar el servicio de ayuda disponible en línea. Para iniciar Excel, se debe dar doble clic en el icono de Excel, como se muestra al margen, o usar el botón de Inicio y dar clic en **Inicio/Todos los programas/Microsoft Office/Microsoft Office Excel 2010** (o 2007 si se cuenta con esa versión). La ventana que aparece en la pantalla de la computadora se muestra en la **figura 3.1**.



Las versiones de Excel anteriores al 2007 contenían menús como Archivo, Editar, Ver, Insertar, Formato y Herramientas, entre otros. Los menús y las barras de herramientas

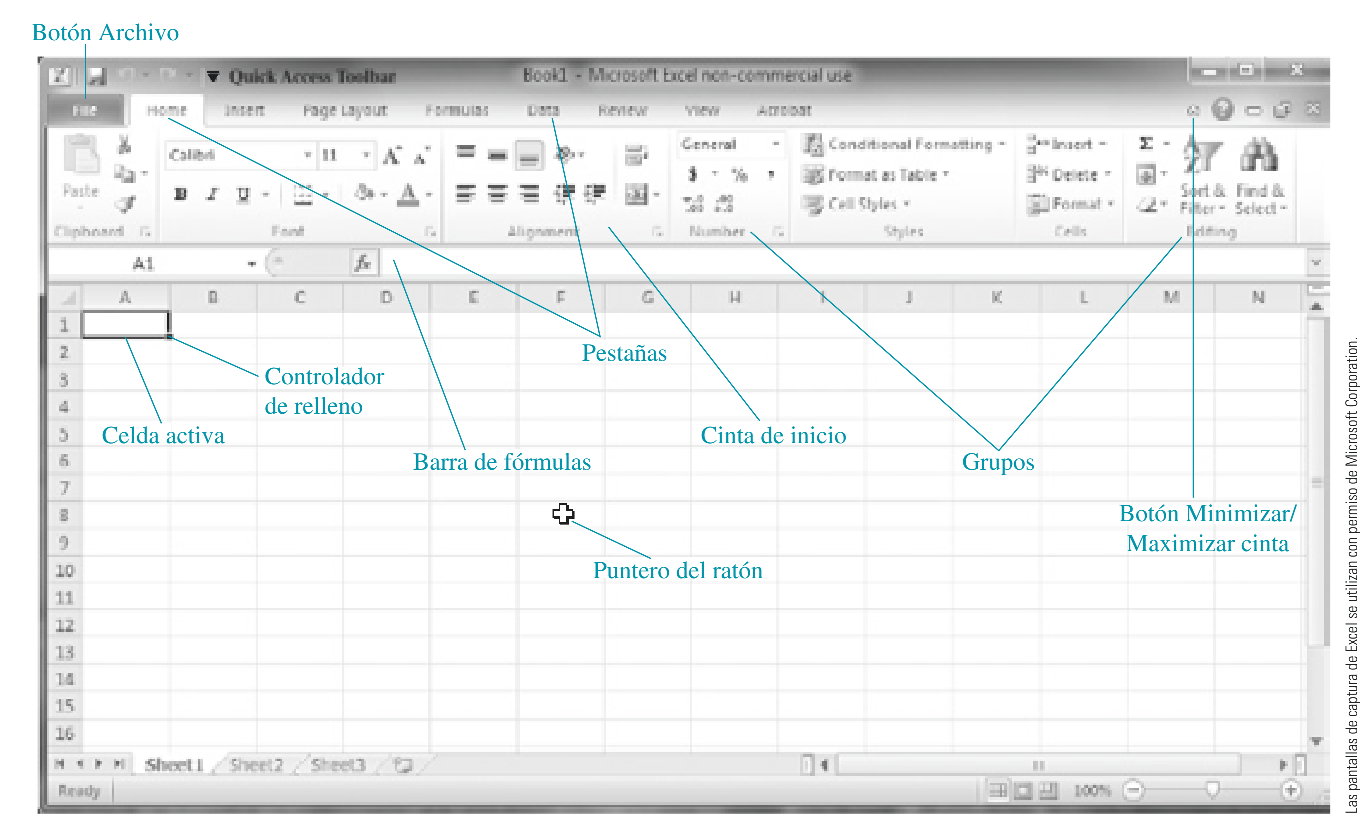


Figura 3.1 Ventana de inicio de Microsoft Excel. Se identifica la localización del botón de Archivo, la Barra de herramientas de acceso rápido, la celda activa y el puntero del ratón.

han sido removidos por completo de Excel 2007 y 2010, y han sido reemplazados por las cintas de opciones, que son un arreglo en dos dimensiones de iconos y comandos. Al dar clic en cada pestaña, como la de Inicio, Insertar, Diseño de página, Fórmulas, Datos, Revisar y Vista, aparece una cinta de opciones distinta con su propio grupo de iconos y comandos. Aunque las cintas de opciones ocupan un espacio en la ventana, estas se pueden minimizar dando clic en la flecha de minimizar cinta de opciones, oprimiendo **Ctrl+F1** o dando clic derecho en cualquier punto de la cinta de opciones y seleccionando Minimizar cinta de opciones de la lista que aparece. Para aumentar el área de trabajo, sugerimos que se minimice la cinta de opciones para trabajar. Excel 2007 no cuenta con el botón de Archivo; en su lugar, cuenta con comandos como Guardar, Imprimir, Abrir, Cerrar y Enviar, localizados en el botón de Office a la izquierda de la pestaña de Inicio.

Debajo de la cinta de opciones en la figura 3.1 se encuentra la *hoja de trabajo,* la cual consiste en una cuadrícula de *celdas* acomodadas en filas y columnas. Las filas están numeradas como 1, 2, 3, y así sucesivamente; las columnas están marcadas como A, B, C, y así sucesivamente. Cada celda tiene una localización única especificada por una dirección o referencia. Por ejemplo, la *celda activa*, que aparece rodeada por una línea oscura, tiene la dirección A1, como se muestra en la figura 3.1. La dirección de la celda activa se muestra siempre en el recuadro que se encuentra arriba de la primera columna de la hoja de trabajo, en la *barra de fórmulas*. Se puede verificar la dirección de la celda activa dando clic en distintas celdas de la hoja de trabajo y observando el valor que aparece en el recuadro. Un *libro de trabajo* es un conjunto de hojas de trabajo y puede estar formado por múltiples hojas de trabajo, las cuales están disponibles dando clic en los botones de la parte inferior de la ventana marcados como Hoja1, Hoja2, y así sucesivamente. El término *hoja de cálculo* es un término genérico y, por lo común, se refiere a la hoja de trabajo.

3A.2 Cálculo de masas molares

Para comenzar a practicar se elaborará una hoja de trabajo en la cual se va a calcular la masa molar del ácido sulfúrico. En este ejemplo se muestra la manera de introducir texto y números, la manera de darle formato al texto y a los datos, cómo introducir fórmulas y cómo documentar la hoja de trabajo.

Introducir texto y datos en la hoja de trabajo

Una celda puede contener texto, números y fórmulas. Para empezar, se va a mostrar la manera de introducir texto en la hoja de trabajo. Para esto se da clic en la celda A1 y se escribe **Masa molar del ácido sulfúrico** seguido por la tecla de Enter (↵). Este será el título de la hoja de cálculo. Una vez que se introduce el título y se da Enter, la celda A2 se vuelve la celda activa. En esta celda se escribe **MA H** (↵) a manera de etiqueta para indicar la masa atómica del hidrógeno. En la celda A3 se escribe **MA S** (↵) y en la celda A4 se escribe **MA O** (↵). En la celda A6 se escribe **ácido sulfúrico** (↵). En la celda B2, al lado de la celda marcada como **MA H**, se introduce la masa atómica del hidrógeno: 1.00794. De la misma manera, en la celda B3 se introduce la masa atómica del azufre, 32.066, y en la celda B4 se introduce la masa atómica del oxígeno: 15.9994. A medida que se escribe dentro de una celda, los datos que se introducen aparecen también en la barra de fórmulas. Si se comete algún error, lo único que hay que hacer es dar clic con el ratón en la barra de fórmulas y hacer los cambios necesarios. Para distinguir fácilmente el título de la hoja de cálculo se sugiere marcarlo en negrita. Para hacerlo, se selecciona la celda A1. En la barra de fórmulas se selecciona el título completo arrastrando el ratón sobre las palabras **Masa molar del ácido sulfúrico** mientras se sostiene el botón izquierdo del ratón. Una vez que se ha seleccionado el texto se da clic en el botón de Negrita (véase al margen) en el grupo de Fuente, en la pestaña de inicio. Al llevar a cabo esta acción el título aparece en negrita.

Introducir una ecuación

En la celda B6 se introducirá la fórmula con la que deseamos que Excel calcule la masa molar del ácido sulfúrico. Para eso se escribe el siguiente texto en la celda B6:

```
=2*B2+B3+4*B4[↵]
```

Esta expresión se conoce como *fórmula*. En Excel, las fórmulas siempre comienzan con el signo [=] seguido de la expresión numérica deseada. La fórmula anterior calculará la masa molar del H_2SO_4 sumando dos veces la masa atómica del hidrógeno (celda B2), una vez la masa atómica del azufre (celda B3) y cuatro veces la masa atómica del oxígeno (celda B4). El resultado debe ser el que se muestra en la **figura 3.2**.

❮ Las fórmulas de Excel siempre empiezan con un signo de igual [=].

En la figura 3.2 se puede observar la manera en la que Excel presenta la masa molar del ácido sulfúrico con cinco cifras decimales. En el capítulo 6 se aborda el acuerdo que menciona que la masa molar de una sustancia debe expresarse utilizando tres cifras decimales de manera similar a la masa atómica del azufre que solo tiene este número de cifras decimales. Por lo tanto, un resultado más adecuado sería expresar la masa molecular del H_2SO_4 como 98.079. Para cambiar el número de cifras decimales, se despliega la cinta de Inicio y se da clic en la celda B6. Se localiza el grupo llamado Celdas y se da clic en Formato, después se da clic en Formato de celdas en la lista que se despliega. Una vez hecho esto la ventana de Formato de celdas mostrada en la **figura 3.3** aparece en la pantalla.

Se selecciona la pestaña de Número y, posteriormente, se elige la categoría Número de la lista que aparece del lado izquierdo de la ventana. En la caja de posiciones decimales se selecciona o se escribe 3 y se da clic en el botón de Aceptar. La celda B6 ahora debe

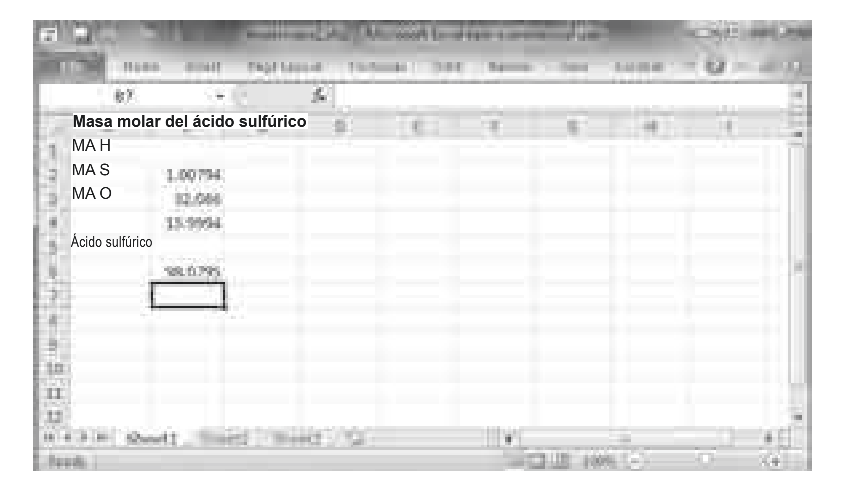


Figura 3.2 Hoja de cálculo de Excel para calcular la masa molar del ácido sulfúrico.

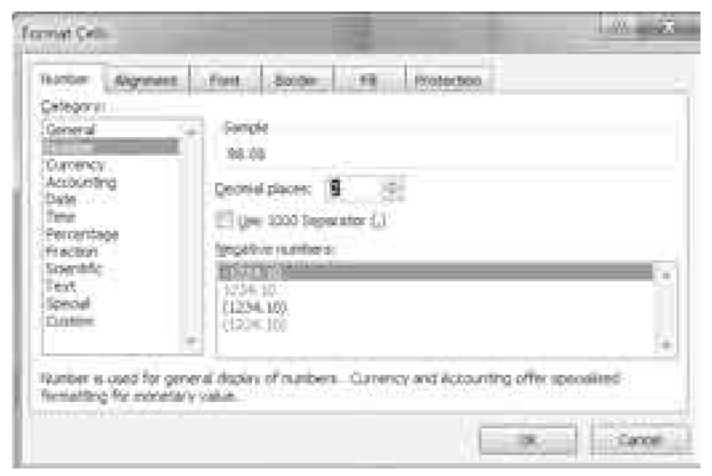


Figura 3.3 Ventana de Formato de celdas.

desplegar el número 98.079. El resultado de cambiar el número de cifras decimales puede ser visualizado previamente en la caja de Muestra de la ventana de Formato de celdas. Se puede también incrementar o disminuir el número de cifras decimales dando clic en el botón de Aumentar decimales o Disminuir decimales, que se encuentran en el grupo Número en la cinta de Inicio (véase al margen).

Cómo documentar la hoja de trabajo

Dado que los resultados de una hoja de cálculo no muestran cuáles fueron las ecuaciones utilizadas ni indican en qué celdas se introdujeron datos, es importante documentar la manera en la que se llevaron a cabo los cálculos. Existen diferentes maneras de documentar un trabajo; sin embargo, a continuación se presentará un método simple para llevar a cabo este proceso. Para esto se da clic sobre la celda A9 para volverla la celda activa y se escribe el texto `Documentación` [↵].El texto se formatea para que aparezca en negrita. Las celdas B2 a B4 contienen los valores de masa molar que fueron introducidos por el usuario, por lo que en la celda A10 se debe escribir `Celdas B2:B4=Datos del usuario` [↵]. Los dos puntos entre B2 y B4 especifican el intervalo. Por lo tanto, B2:B4 representa el intervalo de celdas entre B2 y B4.

En la celda A11 se escribe

`Celda B6=2*B2+B3+4*B4`[↵]

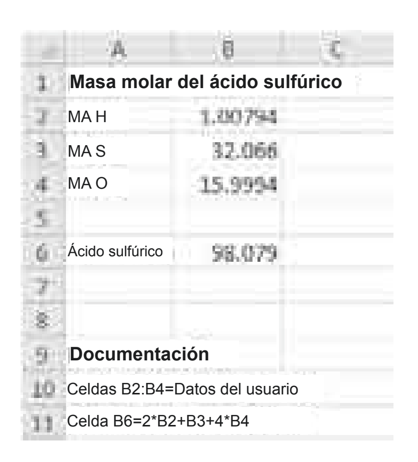
Todas las fórmulas en una hoja de trabajo pueden hacerse visibles al dejar oprimida la tecla Control (Ctrl) mientras se oprime y se suelta la tecla de acento grave (`) localizada a la izquierda de la tecla del número 1 en el teclado. Para regresar a los resultados se repite la operación de presionar Ctrl + `.

La hoja de cálculo ahora se podrá visualizar tal como se muestra en la **figura 3.4**. La documentación ayuda a visualizar aquellos datos que fueron introducidos por el usuario y muestran la fórmula que se introdujo en la celda B6 para calcular la masa del ácido sulfúrico. En muchos casos, es evidente cuáles son las celdas que contienen datos introducidos por el usuario. Por lo tanto, la sección de documentación generalmente incluye solo fórmulas.

Si se desea, se puede guardar el archivo en el disco duro dando clic en el botón de Archivo (Office en Excel 2007) y seleccionando **Guardar como**. El archivo se puede guardar como libro de Excel y en muchos otros formatos, incluyendo algunos que son compatibles con versiones anteriores de Excel, como Excel 97-2003. En este caso se selecciona **Libro de Excel** y se introduce un nombre para el archivo, como **masa molar**, así como una ubicación para el mismo. Excel introducirá de manera automática la extensión **.xlsx**, por lo que el nombre del archivo completo será **masa molar.xlsx**. Si se decide guardar el archivo en un formato compatible con Excel 97-2003, el nombre del archivo aparecerá con la extensión **.xls**.

3B EJEMPLOS MÁS COMPLEJOS

Se puede utilizar Excel para realizar operaciones más complejas, entre las que se incluyen funciones numéricas, estadísticas y gráficas. Algunas de estas operaciones se ejemplifican en este capítulo.



	A	B	C
1	**Masa molar del ácido sulfúrico**		
2	MA H	1.00794	
3	MA S	32.066	
4	MA O	15.9994	
5			
6	Ácido sulfúrico	98.079	
7			
8			
9	**Documentación**		
10	Celdas B2:B4=Datos del usuario		
11	Celda B6=2*B2+B3+4*B4		

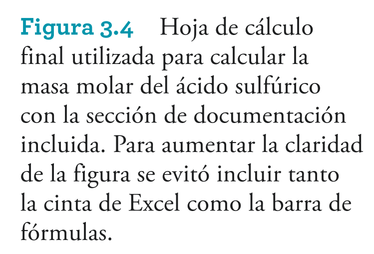


Figura 3.4 Hoja de cálculo final utilizada para calcular la masa molar del ácido sulfúrico con la sección de documentación incluida. Para aumentar la claridad de la figura se evitó incluir tanto la cinta de Excel como la barra de fórmulas.

3B.1 Un ejemplo de libreta de laboratorio

Para el siguiente ejemplo se utilizará Excel para llevar a cabo algunas de las funciones de la libreta de laboratorio ilustradas en la figura 2.24 para la determinación gravimétrica del cloruro. Con este ejemplo se va a ilustrar la manera de cambiar el ancho de las columnas, de llenar celdas con el controlador de relleno y de hacer cálculos más complejos.

Cómo introducir texto en la hoja de trabajo

Se da clic en la celda A1 y como título de la hoja de trabajo se escribe **`Determinación gravimétrica de cloruro`**, seguido por la tecla de Enter [↵]. Se introduce texto en las celdas de la columna siguiendo el esquema que se muestra a continuación:

`Masa del frasco más muestra, g[↵]`

`Masa del frasco sin muestra, g[↵]`

`Masa de la muestra, g[↵]`

`[↵]`

`Masa de los crisoles, con AgCl, g[↵]`

`Masa de los crisoles, vacíos, g[↵]`

`Masa del AgCl, g[↵]`

`[↵]`

`% Cloruro[↵]`

Cuando se termina de introducir el texto, la hoja de trabajo debe aparecer tal como se muestra en la **figura 3.5**.

Cómo cambiar el ancho de la columna

Se puede notar que el texto que se escribió en la columna A tiene un ancho mayor al ancho de la columna. Se puede cambiar el ancho de la columna colocando el puntero del ratón en el límite entre la columna A y la columna B, en el encabezado de las columnas, como se muestra en la **figura 3.6*a*** y, posteriormente, se arrastra hacia la derecha el límite de la columna hasta que se muestre todo el texto de las celdas en la columna A, como se observa en la **figura 3.6*b***.

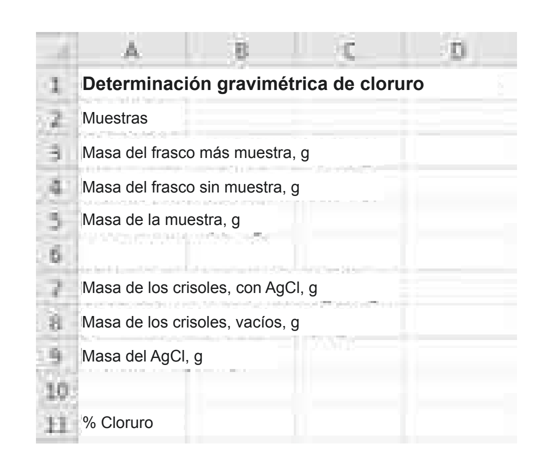


Figura 3.5 Apariencia de la hoja de trabajo después de introducir el texto.

	A	B	C	D
1	**Determinación gravimétrica de cloruro**			
2	Muestras			
3	Masa del frasco más muestra, g			
4	Masa del frasco sin muestra, g			
5	Masa de la muestra, g			
6				
7	Masa de los crisoles, con AgCl, g			
8	Masa de los crisoles, vacíos, g			
9	Masa del AgCl, g			
10				
11	% Cloruro			
12				

	A	B	C
1	**Determinación gravimétrica de cloruro**		
2	Muestras		
3	Masa del frasco más muestra, g		
4	Masa del frasco sin muestra, g		
5	Masa de la muestra, g		
6			
7	Masa de los crisoles, con AgCl, g		
8	Masa de los crisoles, vacíos, g		
9	Masa del AgCl, g		
10			
11	% Cloruro		
12			

Figura 3.6 Cambio del ancho de columna. Izquierda: Coloque el puntero del ratón en el límite entre la columna A y la Columna B y arrastre hacia la derecha hasta la posición que se observa en la figura de la derecha.

Cómo introducir números en la hoja de cálculo

A continuación se van a introducir algunos datos numéricos en la hoja de cálculo. Para esto se da clic en la celda B2 y se escribe

1[↵]

27.6115[↵]

27.2185[↵]

No importa si se usan letras mayúsculas o minúsculas para referirse a las celdas ya que Excel reconoce las letras cómo si fueran mayúsculas.

Para encontrar la masa de la muestra en la celda B5, se debe calcular la diferencia entre los valores de las celdas B3 y B4, por lo que se introduce la siguiente fórmula

=b3−b4[↵]

Una vez que se introduce la fórmula en la celda B5, se introducen los datos en las columnas C y D, como se muestra en la **figura 3.7**.

	A	B	C	D
1	**Determinación gravimétrica de cloruro**			
2	Muestras	1	2	3
3	Masa de la botella más muestra, g	27.6115	27.2185	26.8105
4	Masa de la botella sin muestra, g	27.2185	26.8105	26.4517
5	Masa de la muestra, g	0.393		
6				
7	Masa de los crisoles, con AgCl, g			
8	Masa de los crisoles, vacíos, g			
9	Masa del AgCl, g			
10				
11	% Cloruro			

Figura 3.7 Datos de las muestras para la determinación gravimétrica de cloruro.

Cómo llenar celdas utilizando el controlador de relleno

La fórmula que se va a introducir en las celdas C5 y D5 es idéntica a la fórmula que se utilizó en la celda B5, con la excepción de que las direcciones de las celdas que contienen los datos son distintas. En la celda C5 se desea calcular la diferencia entre los contenidos de las celdas C3 y C4, mientras que en la celda D5 se desea calcular la diferencia entre el contenido de las celdas D3 y D4. Se puede escribir una fórmula para la celda C5 y otra para la D5 de la misma manera en la que se hizo para la celda B5; sin embargo, Excel permite duplicar de manera sencilla las fórmulas, y cambia por nosotros de manera automática la dirección de las celdas por los valores apropiados. Para duplicar una fórmula en las celdas adyacentes a una fórmula existente, simplemente hay que dar clic en la celda que contiene la fórmula, la celda B5 del ejemplo, dar clic en el controlador de relleno (véase la figura 3.1) y arrastrar a la derecha la esquina del rectángulo hasta que se seleccionen aquellas celdas en las que se quiere duplicar la fórmula. Para demostrarlo en el ejemplo, se da clic en la celda B5, se da clic en el controlador de relleno y se arrastra hacia la derecha hasta seleccionar las celdas C5 y D5. Cuando se suelta del botón el ratón, la hoja de cálculo debe verse como la de la **figura 3.8**. Ahora dé clic en la celda B5 y observe la fórmula en la barra de fórmulas. Se puede comparar la fórmula de la celda B5 con las de las celdas C5 y D5. Las direcciones de las celdas que cambiaron se llaman ahora **referencias relativas**.

❮ Las direcciones relativas de una celda cambian cuando se copia una fórmula de una celda a otra. Excel crea referencias relativas predeterminadas, a menos que se le indique lo contrario.

❮ La manija de llenado le permite copiar el contenido de una celda a otras celdas de manera horizontal o vertical, pero no ambas. Solo dé click en la manija de llenado y arrastre desde la celda actual hasta la celda en la que se desea copiar la celda original.

Ahora se introducen los datos en las filas 7 y 8, como se muestra en la **figura 3.9**. Posteriormente se da clic en la celda B9 y se escribe la siguiente fórmula.

=b7−b8[↲]

	A	B	C	D
1	**Determinación gravimétrica de cloruro**			
2	Muestras	1	2	3
3	Masa del frasco más muestra, g	27.6115	27.2185	26.8105
4	Masa del frasco sin muestra, g	27.2185	26.8105	26.4517
5	Masa de la muestra, g	0.393	0.408	0.3588

Figura 3.8 Uso del controlador de relleno para copiar fórmulas a celdas adyacentes en una hoja de trabajo. En este ejemplo se dio clic en la celda B5, se dio clic en el controlador de relleno y se arrastró a la derecha el rectángulo, para llenar las celdas C5 y D5. Las fórmulas en las celdas B5, C5 y D5 son idénticas, pero las direcciones de las celdas en las fórmulas se refieren a los datos en las columnas B, C y D, respectivamente.

	A	B	C	D
1	**Determinación gravimétrica de cloruro**			
2	Muestras	1	2	3
3	Masa del frasco más muestra, g	27.6115	27.2185	26.8105
4	Masa del frasco sin muestra, g	27.2185	26.8105	26.4517
5	Masa de la muestra, g	0.393	0.408	0.3588
6				
7	Masa de los crisoles, con AgCl, g	21.4296	23.4915	21.8323
8	Masa de los crisoles, vacíos, g	20.7926	22.8311	21.2483
9	Masa del AgCl, g			
10				
11	% Cloruro			

Figura 3.9 Manera de introducir los datos en la hoja de cálculo como preparación para el cálculo de la masa de cloruro de plata seco en los crisoles.

De nuevo se da clic en la celda B9, se da clic en el controlador de llenado y se arrastra a través de las columnas C y D para copiar la fórmula a las celdas C9 y D9. Es entonces cuando se calcula la masa del cloruro de plata para cada uno de los tres crisoles.

Cómo hacer cálculos complejos con Excel

Como se mostrará en el capítulo 12, la ecuación para encontrar el % de cloruro en cada una de las muestras es:

$$\%\text{ de cloruro} = \frac{\dfrac{\text{Masa del AgCl}}{\text{Masa molar del AgCl}} \times \text{Masa molar del Cl}}{\text{Masa de la muestra}} \times 100\%$$

$$= \frac{\dfrac{\text{Masa de AgCl}}{143.321 \text{ gramos/mol}} \times 35.4527 \text{ gramos/mol}}{\text{Masa de la muestra}} \times 100\%$$

La tarea ahora es convertir la ecuación previa en una fórmula de Excel e introducirla en la celda B11, como se muestra a continuación.

```
=B9*35.4527*100/143.321/B5[↵]
```

Una vez que se ha escrito la fórmula, se da clic en la celda B11 y se copia la fórmula a las celdas C11 y D11 con ayuda del controlador de relleno. El % de cloruro para las muestras 2 y 3 debe aparecer ahora en la hoja de trabajo, como se muestra en la **figura 3.10**.

Cómo documentar la hoja de trabajo

Ahora que los cálculos están completos, se puede proceder a documentar la hoja de cálculo. Para esto se escribe **`Documentación [↵]`** en la celda A13. Las celdas de la B2 a la D5 y de la B7 a la D9 contienen datos introducidos por el usuario. En la celda A14 se escribe entonces **`Celdas B2:D5 y B7:D9= Datos del usuario [↵]`**.

Ahora se procede a documentar los cálculos realizados en las celdas B5:D5, B9:D9 y B11:D11. En vez de volver a escribir las fórmulas en estas celdas de nuevo, como se hizo en el ejemplo de masa molar, la manera más fácil de hacerlo es copiando dichas celdas en las celdas de documentación. Haciendo lo anterior se evita cometer errores de redacción en las fórmulas. Para ejemplificar lo anterior se selecciona la celda A15 y se escribe **`Celda B5[↵]`**. A continuación se selecciona la celda B5 y después se selecciona la fórmula que se desplegó en la barra de fórmulas. Se da clic en el icono de Copiar, en el grupo de Portapapeles de la pestaña de Inicio, como se muestra al margen. Para evitar que Excel copie la



	A	B	C	D
1	**Determinación gravimétrica de cloruro**			
2	Muestras	1	2	3
3	Masa del frasco más muestra, g	27.6115	27.2185	26.8105
4	Masa del frasco sin muestra, g	27.2185	26.8105	26.4517
5	Masa de la muestra, g	0.393	0.408	0.3588
6				
7	Masa de los crisoles, con AgCl, g	21.4296	23.4915	21.8323
8	Masa de los crisoles, vacíos, g	20.7926	22.8311	21.2483
9	Masa del AgCl, g	0.637	0.6604	0.584
10				
11	% Cloruro	40.09464	40.03929	40.26242

Figura 3.10 Cómo completar los cálculos de porcentaje de cloruro. Se escribe la fórmula en la celda B11, se da clic en el controlador de relleno y se arrastra a la derecha hasta la celda D11.

	A	B	C	D
1	**Determinación gravimétrica de cloruro**			
2	Muestras	1	2	3
3	Masa del frasco más muestra, g	27.6115	27.2185	26.8105
4	Masa del frasco sin muestra, g	27.2185	26.8105	26.4517
5	Masa de la muestra, g	0.393	0.408	0.3588
6				
7	Masa de los crisoles, con AgCl, g	21.4296	23.4915	21.8323
8	Masa de los crisoles, vacíos, g	20.7926	22.8311	21.2483
9	Masa del AgCl, g	0.637	0.6604	0.584
10				
11	% Cloruro	40.09464	40.03929	40.26242
12				
13	**Documentación**			
14	Celdas B2:D4 y B7:D8=Datos			
15	Celda B5=B3-B4			
16	Celda B9=B7-B8			
17	Celda B11=B9*35.4527*100/143.321/B5			

Figura 3.11 Hoja de trabajo completa con documentación.

fórmula cambiando las direcciones de las celdas, se oprime la tecla Escape en el teclado para cancelar la operación. Sin embargo, el texto copiado se almacena en el portapapeles de Windows. Se selecciona entonces la celda A15, y se posiciona el cursor después de B5 en la barra de fórmulas. Se da clic en el icono de Pegar, como se muestra al margen. Esta operación va a copiar la fórmula para la masa de la muestra en la celda A15 como línea de texto. En las celdas C5 y D5 se utiliza la misma fórmula, con la excepción de que las direcciones relativas de las celdas cambian a las de las columnas C y D cuando se usa el controlador de relleno. Dado que se usa la misma fórmula, la documentación no necesita incluir dichas celdas. En la celda A16 se escribe **`Celda B9[↵]`**. Se copia entonces la fórmula de la celda B9 como se hizo anteriormente. En la celda A17, se escribe **`Celda B11[↵]`**, y se copia la fórmula desde esta celda. Cuando se concluye el proceso anterior, la hoja de trabajo debe verse como la que se muestra en la **figura 3.11**.



3B.2 Otro ejemplo de análisis gravimétrico

Ahora se van a utilizar algunas de las operaciones básicas que se han mostrado hasta este momento para resolver un problema de análisis gravimétrico. En este problema se va a calcular el porcentaje de Fe y de Fe_3O_4 en dos muestras de una mena de hierro. Las muestras se precipitaron como $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ y el precipitado se calcinó para obtener Fe_2O_3.

Más formato de celdas

Primero se selecciona la celda A1 y se escribe un título como **`Ejemplo de análisis gravimétrico`**, en negrita. Para hacer esto se puede escribir primero el texto de manera regular, seleccionarlo y dar clic en el botón de Negrita, como se muestra al margen, o bien, se puede dar clic en el botón de Negrita antes de empezar a escribir el título, con lo que se conseguirá que el texto que se escriba en la celda activa (A1) aparezca en negrita. Después, en la celda A2 se escribe **`Muestra`** y se introducen los números de muestra en las celdas B2 y C2. En la celda A3 se escribe **`mppt`**. Ahora se va a mostrar cómo hacer que la abreviación

ppt aparezca como subíndice, como se muestra en $\mathtt{m_{ppt}}$. Se selecciona la celda A3. En la barra de fórmulas se utiliza el ratón para seleccionar **`ppt`** a partir de **`mppt`**. Una vez que se resalta **`ppt`**, se da clic derecho en el ratón y se selecciona **Formato de celdas** de la lista que se despliega. La ventana de Formato de celdas mostrada en la **figura 3.12** debe aparecer.

Es importante hacer notar que, dado que la celda A3 contiene texto únicamente, la pestaña de **Fuente** aparece automáticamente en la ventana. En el ejemplo sobre la masa molar se mostró que cuando la celda contiene números o cuando se selecciona la celda completamente, la ventana de Formato de celdas contiene pestañas para **Número**, **Alineación**, **Fuente**, **Bordes**, **Relleno** y **Proteger**. Se marca la casilla de **Subíndice** en la caja de **Efectos**. Se da clic en el botón de Aceptar y se procede a observar la celda A2, que ahora contiene el texto $\mathtt{m_{ppt}}$ como etiqueta para la masa del precipitado. De manera similar, en las celdas A4, A5 y A6 se escribe $\mathtt{m_{muestra}}$, $\mathtt{M_{Fe}}$ y $\mathtt{M_{O}}$ como etiquetas para la masa de la muestra, la masa atómica del hierro y la masa atómica del oxígeno, respectivamente.

Introducir los datos

La primera muestra que se analizó fue una de 1.1324 g, la cual formó un precipitado con una masa de 0.5934 g. En la celda B3 se introduce el número 0.5934 para la masa del precipitado. En la celda B4 se introduce el número 1.1324 para la masa de la muestra. En las celdas B5 y B6 se introducen las masas atómicas del hierro (55.847) y del oxígeno (15.9994). La hoja de cálculo se ve ahora como la de la **figura 3.13**.

Calcular masas molares

Para obtener los porcentajes deseados es necesario calcular las masas molares del Fe_2O_3 y del Fe_3O_4, además de las masas atómicas del hierro y del oxígeno. Se puede usar Excel para calcular estas masas molares. Para esto se escribe $\mathtt{M_{Fe2O3}}$ en la celda A8. Ya que Excel no puede hacer subíndices de los subíndices, Fe_2O_3 se utilizará como subíndice. De la misma manera, en la celda A9 se escribe $\mathtt{M_{Fe3O4}}$. Las masas molares que se calculen para de Fe_2O_3 y de Fe_3O_4 se colocan en las celdas B8 y B9, respectivamente. Las fórmulas para el cálculo de las masas molares del Fe_2O_3 y del Fe_3O_4 se muestran a continuación. En la celda B8 se escribe

=2*B5+3*B6[↵]

y en la celda B9

=3*B5+4*B6[↵]

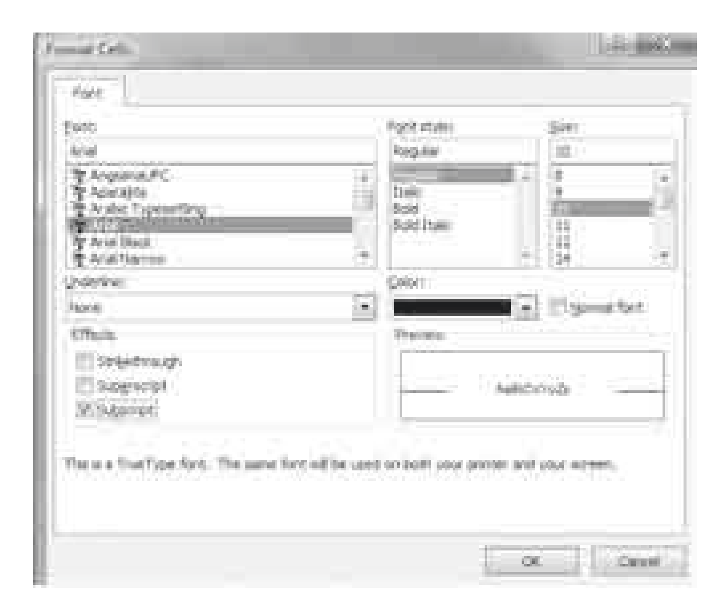


Figura 3.12 La ventana de Formato de celdas aparece cuando se le da formato a un subíndice.

	A	B	C
1	**Ejemplo de análisis gravimétrico**		
2	Muestra	1	2
3	m_{ppt}	0.5394	0.6893
4	$m_{muestra}$	1.1324	1.4578
5	M_{Fe}	55.847	
6	M_o	15.9994	
7			

Figura 3.13 Datos para la muestra 1 del ejemplo de análisis gravimétrico.

Las masas molares del Fe_2O_3 (159.692) y del Fe_3O_4 (231.539) deben aparecer ahora en las celdas B8 y B9. Si se muestran los resultados con más de tres cifras decimales, se debe cambiar el formato de estos resultados para que únicamente muestren tres cifras decimales.

Cálculo de los porcentajes

La siguiente parte del ejercicio es usar las masas de las muestras, la masa del precipitado, las masas molares y la información estequiométrica para calcular los porcentajes deseados. Las etiquetas **%Fe** y **%Fe_3O_4** se escriben en las celdas A11 y A12, respectivamente. Para calcular el porcentaje de Fe se utiliza la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Fe} = \frac{\dfrac{m_{\text{ppt}}}{\mathcal{M}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \times 2\ \mathcal{M}_{\text{Fe}}}{m_{\text{muestra}}} \times 100\%$$

A continuación se introduce la siguiente fórmula en la celda B11

```
=B3/B8*2*B5/B4*100[↵]
```

El cálculo debe arrojar el resultado de 33.32 para el %Fe. De nuevo se ajusta el número de cifras significativas a tres si aparecen demasiados dígitos en la celda.

Para calcular el porcentaje de Fe_3O_4 se utiliza la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Fe}_3\text{O}_4 = \frac{\dfrac{m_{\text{ppt}}}{\mathcal{M}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \times \dfrac{2}{3} \times \mathcal{M}_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{m_{\text{muestra}}} \times 100\%$$

A continuación se introduce la siguiente fórmula en la celda B12

```
=B3/B8*2/3*B9/B4*100[↵]
```

El cálculo debe arrojar un resultado de 46.04 para el %Fe_3O_4. Es importante mencionar que, dado que este cálculo involucra únicamente multiplicaciones y divisiones, no es necesario indicarle a Excel el orden en el que debe llevar a cabo los cálculos. Esta *jerarquía de operaciones* es necesaria solo cuando la fórmula está compuesta por una combinación de multiplicaciones o divisiones y de sumas o restas.

Encontrar los porcentajes para la muestra 2: uso de referencias absolutas

Para la muestra 2, la masa de la muestra fue de 1.4578 g y produjo una masa de precipitado de 0.6893 g. Estos valores se introducen en las celdas C3 y C4. Para llevar a cabo los cálculos de porcentaje, se utiliza la misma masa atómica para el Fe que se encuentra en la celda B5 y las mismas masas molares para el Fe_2O_3 y Fe_3O_4 encontradas en las celdas B8 y B9, respectivamente. Por lo tanto, en este caso no queremos que las direcciones de las celdas B8 y B9 sean referencias relativas cuando copiemos las fórmulas en las celdas C11 y C12. Se puede hacer que una referencia relativa se convierta en una *absoluta* agregando un



Figura 3.14 Localizar y reemplazar un valor relativo con un valor absoluto.

primer signo de dinero antes de la letra de la columna y un segundo signo de dinero después del número de fila. Para cambiar estas direcciones se usa la función de Excel **Buscar y reemplazar**. Se coloca el cursor en la celda A1 y se da clic en Buscar y seleccionar en la cinta de Inicio. Se escoge Reemplazar… del menú que se despliega. Se introduce B5 en la caja de texto de Buscar y B5 en la caja de texto de Reemplazar, como se muestra en la **figura 3.14**. Se repite la operación para las referencias B8 y B9. Como resultado, el texto en las celdas B11 y B12 queda como se muestra a continuación

=B3/$B$8*2*$B$5/B4*100 para B11

=B3/$B$8*2/3*$B$9/B4*100 para B12

Una vez hecho esto se pueden copiar estos resultados en las celdas C11 y C12 para calcular los porcentajes para la muestra 2. Se da clic en la celda C11 después de copiar la función para observar que únicamente las referencias relativas sin los signos de dinero han cambiado a los valores de la columna C. La hoja de trabajo final después de añadir la Documentación se muestra en la **figura 3.15**. Se guarda la hoja de trabajo en el disco duro, con un nombre de archivo como **analisis_grav.xls**.

En este capítulo se comenzó a explorar el uso de las hojas de cálculo en la química analítica. Se han examinado muchas de las operaciones básicas utilizadas en las hojas de cálculo, incluyendo la manera de introducir y dar formato a datos y texto, algunos cálculos básicos y el uso de referencias de celda absolutas y relativas. En otras hojas de cálculo a lo largo de este libro, así como en el texto auxiliar *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, se utilizan las herramientas que se mostraron a lo largo de este capítulo y se profundiza en el uso de Excel.

	A	B	C
1	**Ejemplo de análisis gravimétrico**		
2	Muestra	1	2
3	m_{ppt}	0.5394	0.6893
4	m_{samp}	1.1324	1.4578
5	M_{Fe}	55.847	
6	M_{O}	15.9994	
7			
8	M_{Fe2O3}	159.6922	
9	M_{Fe3O4}	231.5386	
10			
11	%Fe	33.32	33.07
12	$\%Fe_2O_3$	46.04	45.70
13			
14	**Documentación**		
15	Celda B8=2*B5+3*B6		
16	Celda B9=3*B5+4*B6		
17	Celda B11=B3/$B$8*2*$B$5/B4*100		
18	Celda B12=B3/$B$8*2/3*$B$9/B4*100		

Figura 3.15 Hoja de trabajo completa para el ejemplo de análisis gravimétrico.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

[2] S. R. Crouch y F. J. Holler, *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed., Belmont, CA: Brooks/Cole, 2014.



Utilice un motor de búsqueda para localizar los formatos de archivo compatibles con Excel 2010. Describa los archivos con extensiones **.csv**, **.dbf** y **.ods**. ¿Con cuáles de estos formatos de archivo se puede abrir Excel y cuáles de estos puede guardar? Encuentre aquellos formatos de archivo que no son compatibles con Excel 2010. ¿Qué es un formato de archivo **.wks**? ¿Qué es un formato **.xlc**? ¿Existe algún convertidor de archivos disponible para convertir un archivo de Lotus 1-2-3 en un archivo compatible con Excel?

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

***3.1** Describa el uso de las siguientes funciones de Excel después de leer sobre ellas en el apartado de Ayuda de Excel.
a) RAIZ
b) PROMEDIO
c) PI
d) FACT
e) EXP
f) LOG

3.2 Use el apartado de ayuda de Excel para buscar el uso de la función COUNT. Use la función para determinar el número de celdas con datos numéricos en cada columna de la hoja de trabajo de la figura 3.10. La función COUNT es sumamente útil para determinar el número de celdas que contienen valores numéricos en una determinada área de la hoja de trabajo.

	A	B	C
1			
2		45	
3		22	
4		36	
5		27	
6		61	
7		23	
8		33	
9		48	
10		35	
11		55	
12		31	

3.3 Hay muchas maneras de documentar las entradas y cálculos en una hoja de trabajo. Utilice un buscador de Internet para encontrar algunos de estos métodos y descríbalos en detalle utilizando como ejemplo una hoja de trabajo.

3.4 Utilice la función **Buscar/Reemplazar** de Excel para reemplazar por 26 todos los valores que contengan el número 27 en la hoja de trabajo de la figura 3.10.

3.5 Introduzca en una hoja de trabajo nueva los valores de la hoja de trabajo que se muestra en el recuadro. Utilice el apartado de ayuda de Excel para aprender sobre las operaciones **Ordenar y filtrar** de Excel. Haga que Excel ordene los datos de menor a mayor.

3.6 A continuación se van a sumar los datos del problema 3.5 en la columna B de la hoja de trabajo que se creó anteriormente. Existen diferentes maneras de llevar a cabo esta operación en Excel. En una celda al final de la columna B se puede utilizar la función SUMA, escribiendo la función **`=SUMA(B2:B12)`**. Esta acción debe producir el resultado 416. También se puede utilizar la función AUTOSUMA dando clic en AUTOSUMA, en el grupo de edición de la pestaña de Inicio. Use el ratón para seleccionar los valores que se van a sumar de esta manera y observe que Excel arroja el mismo resultado. En la barra de funciones verifique que la función AUTOSUMA produce exactamente la misma fórmula que la que se introdujo de manera manual.

*Las respuestas para las preguntas marcadas con un asterisco se encuentran al final del libro.



CAPÍTULO 4

Cálculos utilizados en la química analítica



© CSIRO Australia

El número de Avogadro es una de las constantes físicas más importantes y es esencial para el estudio de la química. Actualmente se realiza un esfuerzo mundial para determinar con una exactitud de hasta una parte en 100 millones este importante número. Se han fabricado varias esferas, como la que se muestra en la fotografía, específicamente para esta tarea y se presume que son las esferas más perfectas en el mundo. El diámetro de una esfera de 10 cm es uniforme entre 40 nm. Al medir el diámetro, la masa, la masa molar del silicio y el espacio entre los átomos de silicio, es posible calcular el número de Avogadro. Una vez determinado, este número puede ser utilizado para proporcionar una nueva masa estándar: el kilogramo silicio. Para mayor información, véase el problema 4.41 y las tareas en línea.

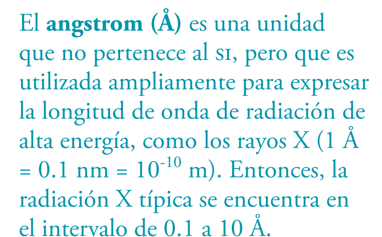
En este capítulo describimos varios métodos empleados para calcular los resultados del análisis cuantitativo. Comenzamos presentando el sistema de unidades del SI (Sistema Internacional) y la diferencia entre masa y peso. Después discutimos el concepto de mol: una medida de la cantidad de una sustancia química. A continuación consideramos las distintas formas en las que se expresan las concentraciones de las disoluciones. Por último, discutimos la estequiometría química. Seguramente ha estudiado gran parte del material de este capítulo en sus cursos de química general.

4A ALGUNAS UNIDADES DE MEDICIÓN IMPORTANTES

4A.1 Unidades del SI

SI es el acrónimo para el "Sistema Internacional de Unidades".





El **angstrom (Å)** es una unidad que no pertenece al SI, pero que es utilizada ampliamente para expresar la longitud de onda de radiación de alta energía, como los rayos X (1 Å = 0.1 nm = 10^{-10} m). Entonces, la radiación X típica se encuentra en el intervalo de 0.1 a 10 Å.

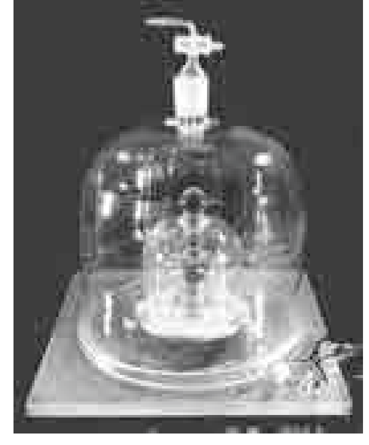
A nivel mundial, los científicos han adaptado un sistema estandarizado de unidades conocido como **Sistema Internacional** (SI). Este sistema se basa en siete unidades fundamentales mostradas en la **tabla 4.1**. Muchas otras unidades útiles como los volts, hertz, coulombs y joules se derivan de estas unidades básicas.

Para expresar pequeñas o grandes cantidades en términos de unos cuantos dígitos, se utilizan prefijos para estas unidades básicas y para otras unidades derivadas de ellas. Como se muestra en la **tabla 4.2**, estos prefijos multiplican la unidad por varias potencias de 10. Por ejemplo, la longitud de onda de la radiación amarilla utilizada para determinar sodio por fotometría de flama es de alrededor de 5.9×10^{-7} m, que pueden expresarse de manera más compacta como 590 nm (nanómetros); el volumen del líquido inyectado en una columna cromatográfica es aproximadamente de 50×10^{-6} L, o 50 μL (microlitros); también la memoria de algunos discos duros de computadora es de alrededor de 20×10^{9} bytes, o 20 Gbytes (gigabytes).

TABLA 4.1

Unidades básicas del SI

Cantidad física	Nombre de la unidad	Abreviación
Masa	kilogramo	kg
Longitud	metro	m
Tiempo	segundo	s
Temperatura	kelvin	K
Cantidad de sustancia	mol	mol
Corriente eléctrica	ampere	A
Intensidad luminosa	candela	cd


© AFP/Getty Images

Por más de un siglo, el kilogramo ha sido definido como la masa de un único estándar de platino-iridio resguardado en Sèvres, Francia. Desafortunadamente, el estándar es muy impreciso en relación con otros estándares como el metro, el cual es definido como la distancia que viaja la luz en 1/299792458 de segundo. Un consorcio de meteorólogos trabaja actualmente en la determinación con una exactitud de una parte en 100 millones del número de Avogadro; cuando sea determinado, este número podrá utilizarse para definir el kilogramo estándar como 1000/12 del número de Avogadro de átomos de carbono. Para más información sobre este proyecto, véase la fotografía con la cual inicia el capítulo y el problema 4.41.

En química analítica, frecuentemente determinamos la cantidad de especies químicas a partir de mediciones de masa. Para dichas mediciones utilizamos las unidades métricas de kilogramos (kg), gramos (g), miligramos (mg) o microgramos (μg). El volumen de los líquidos se mide en unidades de litros (L), mililitros (mL), microlitros (μL) y, algunas veces, en nanolitros (nL). El litro, la unidad de volumen del sistema, se define exactamente como 10^{-3} m^3. El mililitro se define como 10^{-6} m^3, o 1 cm^3.

4A.2 Diferencia entre masa y peso

Es importante comprender la diferencia entre masa y peso. **Masa** es una medida invariable de un objeto. **Peso** es la fuerza de atracción entre un objeto y su entorno, principalmente la Tierra. Debido a que la atracción gravitacional varía con respecto a la ubicación geográfica, el peso de un objeto depende del sitio donde se le pese. Por ejemplo, un crisol pesa menos en Denver que en Atlantic City (ambas ciudades se encuentran aproximadamente en la misma latitud) porque la fuerza de atracción entre el crisol y la Tierra es menor en la mayor altitud de Denver. De manera similar, el crisol pesa más en Seattle que en Panamá (ambas ciudades al nivel del mar) porque la Tierra es de alguna manera aplanada en los polos y la fuerza de atracción aumenta significativamente con la latitud. Sin embargo, la masa del crisol permanece constante sin importar el lugar o la ubicación donde se mida.

La **masa**, ***m***, es una medida invariable de la cantidad de materia. El peso, ***w***, es la fuerza de atracción gravitacional entre la materia y la Tierra.

TABLA 4.2

Prefijos para las unidades

Prefijo	Abreviación	Multiplicador
yotta-	Y	10^{24}
zetta-	Z	10^{21}
exa-	E	10^{18}
peta-	P	10^{15}
tera-	T	10^{12}
giga-	G	10^{9}
mega-	M	10^{6}
kilo-	k	10^{3}
hecto-	h	10^{2}
deca-	da	10^{1}
deci-	d	10^{-1}
centi-	c	10^{-2}
milli-	m	10^{-3}
micro-	μ	10^{-6}
nano-	n	10^{-9}
pico-	p	10^{-12}
femto-	f	10^{-15}
atto-	a	10^{-18}
zepto-	z	10^{-21}
yocto-	y	10^{-24}



Fotografía de Edwin Aldrin, *Buzz*, tomada por Neil Armstrong en julio de 1969. La imagen reflejada de Armstrong puede verse en el visor del casco de Aldrin. Los trajes utilizados por Armstrong y Aldrin durante la misión Apolo 11 hacia la Luna en 1969 parecen enormes. Sin embargo, debido a que la masa de la Luna es 1/81 de la masa de la Tierra y la aceleración debida a la gravedad es solo 1/6 la de la Tierra, el peso de sus trajes sobre la Luna era de solo 1/6 de su peso en la Tierra. Sin embargo, la masa de los trajes era idéntica en ambos lugares.

El peso y la masa están relacionados por la expresión conocida

$$w = mg$$

donde w es el peso de un objeto; m, su masa y g, la aceleración debida a la gravedad.

Un análisis químico está siempre basado sobre la masa, de tal manera que los resultados no dependerán del sitio donde se realice. Debe utilizarse una balanza para comparar la masa de un objeto con la masa de una o más masas estándares. Debido a que g afecta a ambas masas de la misma forma, la masa del objeto problema es idéntica a las masas estándares con las cuales es comparado.

La distinción entre masa y peso se pierde frecuentemente en el lenguaje común y, por lo tanto, el proceso de comparar masas se denomina normalmente *pesada*. Además, los objetos de masas conocidas, al igual que los resultados de la pesada, a menudo son llamados *pesos*. Sin embargo, recuerde que los datos analíticos están basados en la masa, no en el peso. Por lo tanto, a lo largo de este texto utilizaremos la masa, en lugar del peso, para describir las cantidades de sustancias u objetos. Por otra parte, a falta de una mejor palabra, utilizaremos “pesar” para describir el acto de determinar la masa de un objeto. También, utilizaremos frecuentemente “pesos” para referirnos a las masas estándares utilizadas durante la pesada.

4A.3 Mol

El **mol** es la unidad del SI para la cantidad de sustancia. Siempre está asociado con entidades microscópicas como átomos, moléculas, iones, electrones, otras partículas o grupos específicos de dichas partículas, representados por una fórmula química. El mol es la cantidad de sustancia que contiene el mismo número de partículas que el número de átomos de carbono en exactamente 12 gramos de ^{12}C. Este número tan importante es el número de Avogadro $N_A = 6.022 \times 10^{23}$. La **masa molar** $\mathcal{M}$ de una sustancia es la masa en gramos de 1 mol de dicha sustancia. Calculamos las masas molares al sumar las masas atómicas de todos los átomos que conforman una fórmula química. Por ejemplo, la masa molar del formaldehido CH_2O es

$$\mathcal{M}_{CH_2O} = \frac{1\ \cancel{\text{mol C}}}{\text{mol CH}_2\text{O}} \times \frac{12.0\ \text{g}}{\cancel{\text{mol C}}} + \frac{2\ \cancel{\text{mol H}}}{\text{mol CH}_2\text{O}} \times \frac{1.0\ \text{g}}{\cancel{\text{mol H}}} + \frac{1\ \cancel{\text{mol O}}}{\text{mol CH}_2\text{O}} \times \frac{16.0\ \text{g}}{\cancel{\text{mol O}}} = 30.0\ \text{g/mol CH}_2\text{O}$$



Un **mol** (o "Topo") de una especie química corresponde a 6.022×10^{23} átomos, moléculas, iones, electrones, pares iónicos o partículas subatómicas.

y la de la glucosa, $C_6H_{12}O_6$, es

$$\mathcal{M}_{C_6H_{12}O_6} = \frac{6\ \cancel{\text{mol C}}}{\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \times \frac{12.0\ \text{g}}{\cancel{\text{mol C}}} + \frac{12\ \cancel{\text{mol H}}}{\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \times \frac{1.0\ \text{g}}{\cancel{\text{mol H}}} + \frac{6\ \cancel{\text{mol O}}}{\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \times \frac{16.0\ \text{g}}{\cancel{\text{mol O}}} = 180.0\ \text{g/mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$

Por lo tanto, 1 mol de formaldehido tiene una masa de 30.0 g y 1 mol de glucosa tiene una masa de 180.0 g.

ARTÍCULO 4.1

Unidades de masa unificadas y el mol

Las masas para los elementos enlistados en el cuadro del interior de la cubierta posterior de este libro son masas relativas en términos de *unidades de masa atómica unificada* (u) o *daltones* (Da). La unidad de masa atómica unificada (generalmente acortada a masa atómica) está basada sobre una escala relativa en la cual la referencia es el isótopo de carbono ^{12}C, al cual se le *asigna* exactamente la masa de 12 u. Por ende, la u es por definición 1/12 de la masa de un átomo neutral ^{12}C. La *masa molar* $\mathcal{M}$ del ^{12}C se define como la masa en gramos de 6.022×10^{23} átomos del isótopo de carbono-12. Igualmente, la masa molar de cualquier otro elemento es la masa en gramos de 6.022×10^{23} átomos de dicho elemento y es numéricamente igual a la masa del elemento en unidades u. Por lo tanto, la masa atómica del oxígeno es de 15.999 u y su masa molar es de 15.999 g.



© Charles D. Winters

Aproximadamente un mol de distintos elementos. De izquierda a derecha, comenzando en la parte superior, observamos 64 g de perlas de cobre, 27 g de papel aluminio arrugado, 207 g de balines de plomo, 24 g de virutas de magnesio, 52 g de pedazos de cromo y 32 g de polvo de azufre. Los vasos de precipitados en la fotografía tienen un volumen de 50 mL.

Desafío: Demuestre que la relación siguiente e interesante es correcta: 1 mol de unidades de masa atómica unificada $= 6.022 \times 10^{23}$ u $= 1$ g.

El número de moles n_X de una especie X de masa molar $\mathcal{M}_X$ está determinado por

$$\text{cantidad X} = n_X = \frac{m_X}{\mathcal{M}_X}$$

Las unidades son

$$\text{mol X} = \frac{\text{g X}}{\text{g X/mol X}} = \cancel{\text{g X}} \times \frac{\text{mol X}}{\cancel{\text{g X}}}$$

El número de milimoles (mmol) está definido por

$$\text{mmol X} = \frac{\text{g X}}{\text{g X/mmol X}} = \cancel{\text{g X}} \times \frac{\text{mmol X}}{\cancel{\text{g X}}}$$

Cuando realice cálculos de este tipo, debe incluir todas las unidades como lo hacemos a lo largo de este capítulo. Esta práctica frecuentemente revela errores en el establecimiento de ecuaciones

4A.4 El milimol

En ocasiones es más conveniente realizar cálculos con milimoles (mmol), en lugar de moles. Un milimol es 1/1000 de un mol y la masa en gramos de un milimol, la masa milimolar ($m\mathcal{M}$), es también 1/1000 de la masa molar.

$1 \text{ mmol} = 10^{-3}$ mol, y 10^3 mmol = 1 mol

4A.5 Cálculo de la cantidad de una sustancia en moles o milimoles

Los dos ejemplos que siguen ilustran cómo el número de moles o de milimoles de una especie pueden ser determinados a partir de su masa en gramos o a partir de la masa de una especie química relacionada.





Modelo molecular del ácido benzoico, C_6H_5COOH. El ácido benzoico es común en la naturaleza, en particular, en las bayas. Se utiliza ampliamente como conservador para alimentos, grasas y jugo de frutas, como un mordente en la tinción de telas y como un estándar en calorimetría y en análisis ácido/base.

EJEMPLO 4.1

Encuentre el número de moles y de milimoles de ácido benzoico ($\mathcal{M}$ = 122.1 g/mol) que contienen 2.00 g del ácido puro.

Solución

Si representamos al ácido benzoico como HBz, podemos decir que 1 mol de HBz tiene una masa de 122.1 g. Por lo tanto,

$$\text{la cantidad de HBz} = n_{\text{HBz}} = 2.00 \text{ g HBz} \times \frac{1 \text{ mol HBz}}{122.1 \text{ g HBz}} \tag{4.1}$$

$$= 0.0164 \text{ mol HBz}$$

Para obtener el número de milimoles, debemos dividir entre la masa milimolar (0.1221 g/mmol), es decir,

$$\text{cantidad de HBz} = 2.00 \text{ g HBz} \times \frac{1 \text{ mmol HBz}}{0.1221 \text{ g HBz}} = 16.4 \text{ mmol HBz}$$

EJEMPLO 4.2

¿Cuál es la masa en gramos de Na^+ (22.99 g/mol) en 25.0 g de Na_2SO_4 (142.0 g/mol)?

Solución

La fórmula química nos indica que 1 mol de Na_2SO_4 contiene 2 moles de Na^+, es decir,

$$\text{cantidad de Na}^+ = n_{\text{Na}^+} = \text{mol Na}_2\text{SO}_4 \times \frac{2 \text{ mol Na}^+}{\text{mol Na}_2\text{SO}_4}$$

Para determinar el número de moles de Na_2SO_4, proseguimos de la misma manera que en el ejemplo 4.1:

$$\text{cantidad de Na}_2\text{SO}_4 = n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 25.0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{142.0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4}$$

Al combinar esta ecuación con la primera obtenemos

$$\text{cantidad de Na}^+ = n_{\text{Na}^+} = 25.0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{142.0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4} \times \frac{2 \text{ mol Na}^+}{\text{mol Na}_2\text{SO}_4}$$

Para obtener la masa de sodio en 25.0 g de Na_2SO_4, multiplicamos el número de moles de Na^+ por la masa molar del Na^+, o 22.99 g. Entonces,

$$\text{masa de Na}^+ = \text{mol Na}^+ \times \frac{22.99 \text{ g Na}^+}{\text{mol Na}^+}$$

Sustituyendo la ecuación anterior obtenemos la masa en gramos de Na^+:

$$\text{masa de Na}^+ = 25.0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{142.0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4} \times \frac{2 \text{ mol Na}^+}{\text{mol Na}_2\text{SO}_4} \times \frac{22.99 \text{ g Na}^+}{\text{mol Na}^+}$$

$$= 8.10 \text{ g Na}^+$$

ARTÍCULO 4.2

Método del factor de conversión para el ejemplo 4.2

Algunos estudiantes y profesores encuentran más fácil escribir la solución a un problema de tal manera que las unidades del denominador de cada término sucesivo eliminen las unidades del numerador del término previo hasta que se obtengan las unidades de la respuesta. Este método es referido como el **método del factor de conversión** o **análisis dimensional**. En el ejemplo 4.2, las unidades de la respuesta son g de Na^+ y las unidades proporcionadas son g de Na_2SO_4. Entonces, podemos escribir

$$25.0 \text{ g } \cancel{Na_2SO_4} \times \frac{\text{mol } Na_2SO_4}{142.0 \text{ g } \cancel{Na_2SO_4}}$$

Primero eliminamos los moles de Na_2SO_4

$$25.0 \text{ g } \cancel{Na_2SO_4} \times \frac{\cancel{\text{mol } Na_2SO_4}}{142.0 \text{ g } \cancel{Na_2SO_4}} \times \frac{2 \text{ mol } Na^+}{\cancel{\text{mol } Na_2SO_4}}$$

y después eliminamos los moles de Na^+. El resultado es:

$$25.0 \text{ g } \cancel{Na_2SO_4} \times \frac{1 \cancel{\text{ mol } Na_2SO_4}}{142.0 \text{ g } \cancel{Na_2SO_4}} \times \frac{2 \cancel{\text{ mol } Na^+}}{\cancel{\text{mol } Na_2SO_4}} \times \frac{22.99 \text{ g } Na^+}{\cancel{\text{mol } Na^+}} = 8.10 \text{ g } Na^+$$

4B DISOLUCIONES Y SUS CONCENTRACIONES

A lo largo de la historia, las mediciones y sus unidades correspondientes fueron inventadas a nivel local. Limitados por la comunicación primitiva y tecnología local, los estándares eran prácticamente inexistentes y las conversiones entre los distintos sistemas eran muy complicadas.[1] El resultado fue el desarrollo de varios cientos de formas distintas de expresar concentraciones de disoluciones. Afortunadamente para nosotros, el desarrollo de la tecnología de la comunicación y el de los viajes eficientes han forzado la globalización de la ciencia de medición y, junto con ella, de la definición de estándares globales de medición. Ningún área de la ciencia ha disfrutado de tantos beneficios en este aspecto como la química en general y, en particular, la química analítica. A pesar de ello, seguimos utilizando un gran número de métodos para expresar la concentración de una sustancia.

4B.1 Concentración de disoluciones

En las páginas siguientes describimos las cuatro formas fundamentales de expresar la concentración de una disolución: concentración molar, concentración porcentual, proporción de volumen disolución-diluente y funciones p.

Concentración molar

La **concentración molar** c_x de una disolución de especies de soluto X es el número de moles de dichas especies contenido en 1 litro de la disolución *(no en 1 L del disolvente)*. En términos del número de moles de soluto, n, y el volumen, V, de la disolución, escribimos

$$c_x = \frac{n_X}{V}$$

$$\text{concentración molar} = \frac{\text{núm. de moles de soluto}}{\text{volumen en litros}} \qquad (4.2)$$

[1]En una parodia humorística (y un poco cretina) sobre la proliferación local de unidades de medición, *Viernes*, el amigo de Robinson Crusoe, midió moles en unidades de ardillas y el volumen en vejigas de cabras viejas. Véase J. E. Bissey, *J. Chem. Educ.*, **1969**, *46* (8), 497, DOI: 10.1021/ed046p497.

La unidad de concentración molar es **molar**, simbolizada por **M**, la cual tiene dimensiones de mol/L, o mol L^{-1}. La concentración molar es también el número de milimoles de soluto por mililitro de disolución.

$$1 \text{ M} = 1 \text{ mol L}^{-1} = \frac{1 \text{ mol}}{\text{L}} = 1 \text{ mmol mL}^{-1} = \frac{1 \text{ mmol}}{\text{mL}}$$

EJEMPLO 4.3

Calcule la concentración molar de etanol en una disolución acuosa que contiene 2.30 g de C_2H_5OH (46.07 g/mol) en 3.50 L de disolución.

Solución

Para calcular la concentración molar, debemos determinar tanto la cantidad de etanol como el volumen de la disolución. El volumen se proporciona como 3.50 L, de modo que todo lo que necesitamos hacer es convertir la masa de etanol a la cantidad correspondiente en moles de etanol.

$$\text{cantidad de } C_2H_5OH = n_{C_2H_5OH} = 2.30 \text{ g } C_2H_5OH \times \frac{1 \text{ mol } C_2H_5OH}{46.07 \text{ g } C_2H_5OH}$$

$$= 0.04992 \text{ mol } C_2H_5OH$$

Para obtener la concentración molar, $c_{C_2H_5OH}$, dividimos la cantidad entre el volumen. Entonces,

$$c_{C_2H_5OH} = \frac{2.30 \text{ g } C_2H_5OH \times \dfrac{1 \text{ mol } C_2H_5OH}{46.07 \text{ g } C_2H_5OH}}{3.50 \text{ L}}$$

$$= 0.0143 \text{ mol } C_2H_5OH/\text{L} = 0.0143 \text{ M}$$

Veremos que existen dos formas de expresar la concentración molar: la concentración molar analítica y la concentración molar de equilibrio. La diferencia entre estas dos expresiones radica en los cambios químicos que puede o no experimentar el soluto en el proceso de disolución.

Concentración molar analítica

La **concentración molar analítica** es el número total de moles de soluto, sin importar su estado químico, en 1 L de disolución. La concentración molar analítica describe cómo puede prepararse una disolución de una concentración determinada.

La **concentración molar analítica** o, por simplicidad, solo **concentración analítica**, de una disolución proporciona el número *total* de moles de soluto en 1 litro de la disolución (o el número total de milimoles en 1 mL). En otras palabras, la concentración molar analítica especifica una técnica mediante la cual puede prepararse la disolución sin importar lo que pueda ocurrir con el soluto durante el proceso de disolución. Observe que en el ejemplo 4.3, la concentración molar que calculamos es también la concentración molar analítica $c_{C_2H_5OH} = 0.0143$ M porque las moléculas del soluto etanol permanecen intactas tras el proceso de disolución.

En otro ejemplo, una disolución de ácido sulfúrico que tiene una concentración analítica de $c_{H_2SO_4} = 1.0$ M puede prepararse al disolver 1.0 moles, o 98 g, de H_2SO_4 en agua y diluyendo el ácido hasta un volumen de exactamente 1.0 L. Veremos más adelante que existen diferencias importantes entre los ejemplos del etanol y del ácido sulfúrico.

Concentración molar de equilibrio

La **concentración molar de equilibrio**, o simplemente **concentración de equilibrio**, se refiere a la concentración molar de una especie particular en una disolución en equilibrio. Para especificar la concentración de una especie es necesario conocer cómo se comporta el soluto cuando se disuelve en un disolvente. Por ejemplo, la concentración molar de equilibrio del H_2SO_4 en una disolución con una concentración molar analítica $c_{H_2SO_4} = 1.0$ M es en realidad 0.0 M, porque el ácido sulfúrico está completamente disociado en una mezcla de iones H^+, HSO_4^- y SO_2^-. Esencialmente, no hay moléculas de H_2SO_4 en esta disolución. Las concentraciones de equilibrio de los iones son 1.01, 0.99 y 0.01 M, respectivamente.

Las concentraciones molares de equilibrio normalmente se indican colocando corchetes alrededor de la fórmula química de la especie. Entonces, para nuestra disolución de H_2SO_4 con una concentración analítica de $c_{H_2SO_4} = 1.0$ M, escribimos

$$[H_2SO_4] = 0.00\text{ M}\ [H^+] = 1.01\text{ M}$$
$$[HSO_4^-] = 0.99\text{ M}\ [SO_4^{2-}] = 0.01\text{ M}$$

La **concentración molar de equilibrio** es la concentración molar de una especie particular en una disolución.

❮ Durante el estudio de la química, encontrará que la terminología evoluciona constantemente conforme mejoramos nuestra comprensión de los procesos que estudiamos y por nuestro empeño en describirlos de manera más exacta. La **molaridad**, la cual es sinónimo de concentración molar, es un ejemplo de un término que rápidamente se volvió anticuado o fuera de uso. Aunque encontrará en muchas ocasiones a la molaridad como sinónimo de la concentración molar, en este libro de texto evitamos hacerlo siempre que sea posible.

❮ La IUPAC recomienda el término general de **concentración** para expresar la composición de una disolución con respecto a su volumen, con cuatro subtérminos: **cantidad de concentración**, **concentración de masa**, **concentración de volumen** y **número de concentración**. La concentración molar, la concentración molar analítica, así como la concentración molar de equilibrio, son todas cantidades de concentración de acuerdo con esta definición.

EJEMPLO 4.4

Calcule las concentraciones molar analítica y de equilibrio de las especies de soluto en una disolución acuosa que contiene 285 mg de ácido tricloroacético, Cl_3CCOOH (163.4 g/mol), en 10.0 mL (el ácido se ioniza 73% en agua).

Solución

Al igual que en el ejemplo 4.3, debemos calcular el número de moles de Cl_3CCOOH, el cual es designado como HA, y lo dividimos entre el volumen de la disolución, 10.0 mL, o 0.0100 L. Por lo tanto,

$$\text{cantidad de HA} = n_{HA} = 285\ \cancel{\text{mg HA}} \times \frac{1\ \cancel{\text{g HA}}}{1000\ \cancel{\text{mg HA}}} \times \frac{1\text{ mol HA}}{163.4\ \cancel{\text{g HA}}}$$
$$= 1.744 \times 10^{-3}\text{ mol HA}$$

La concentración molar analítica, c_{HA}, es entonces

$$c_{HA} = \frac{1.744 \times 10^{-3}\text{ mol HA}}{10.0\ \cancel{\text{mL}}} \times \frac{1000\ \cancel{\text{mL}}}{1\text{ L}} = 0.174\ \frac{\text{mol HA}}{\text{L}} = 0.174\text{ M}$$

En esta disolución, el 73% del HA se disocia y resulta en H^+ y A^-:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

La concentración de equilibrio de HA es entonces 27% de c_{HA}. Entonces,

$$[HA] = c_{HA} \times (100 - 73)/100 = 0.174 \times 0.27 = 0.047\text{ mol/L}$$
$$= 0.047\text{ M}$$

La concentración de equilibrio de A^- es igual al 73% de la concentración analítica de HA; es decir,

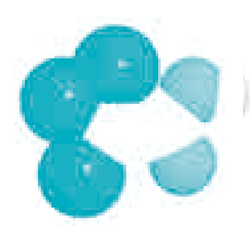
$$[A^-] = \frac{73\text{ mol A}^-}{100\ \cancel{\text{mol HA}}} \times 0.174\ \frac{\cancel{\text{mol HA}}}{\text{L}} = 0.127\text{ M}$$

(continúa)

❮ En este ejemplo, la *concentración molar analítica* del H_2SO_4 está dada por

$$c_{H_2SO_4} = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-]$$

puesto que SO_4^{2-} y HSO_4^- son las dos únicas especies que contienen sulfato en la disolución. Las *concentraciones molares de equilibrio* de los iones son $[SO_4^{2-}]$ y $[HSO_4^-]$.



Modelo molecular del ácido tricoloroacético, Cl_3CCOOH. La fuerte acidez del ácido tricloroacético se atribuye generalmente al efecto inductivo de los tres átomos de cloro unidos al extremo de la molécula y a que se encuentran opuestos al protón ácido. La densidad electrónica es retirada del grupo carboxilato de tal manera que el anión tricloroacetato se forma cuando se estabiliza el ácido disociado. El ácido se utiliza en la precipitación de proteínas y en preparaciones dermatológicas para la remoción de protuberancias no deseadas de la piel.

El número de moles de las especies químicas A en una disolución de A está dado por

$$\text{núm. mol A} = n_A = c_A \times V_A$$

$$\text{mol}_A = \frac{\text{mol}_A}{\text{L}} \times \text{L}$$

donde VA es el volumen de la disolución en litros.

Puesto que 1 mol de H^+ se forma por cada mol de A^-, también podemos escribir

$$[H^+] = [A^-] = 0.127 \text{ M}$$

y

$$c_{HA} = [HA] + [A^-] = 0.047 + 0.127 = 0.174 \text{ M}$$

EJEMPLO 4.5

Describa la preparación de 2.00 L de $BaCl_2$ 0.108 M a partir de $BaCl_2{\cdot}2H_2O$ (244.3 g/mol).

Solución

Para determinar el número de gramos de soluto para disolver y aforar a 2.00 L, observamos que 1 mol del dihidrato produce 1 mol de $BaCl_2$. Por lo tanto, para obtener esta disolución necesitamos

$$2.00 \cancel{\text{L}} \times \frac{0.108 \text{ mol } BaCl_2 \cdot 2H_2O}{\cancel{\text{L}}} = 0.216 \text{ mol } BaCl_2 \cdot 2H_2O$$

La masa de $BaCl_2{\cdot}$ $2H_2O$ es entonces

$$0.216 \cancel{\text{mol } BaCl_2 \cdot 2H_2O} \times \frac{244.3 \text{ g } BaCl_2 \cdot 2H_2O}{\cancel{\text{mol } BaCl_2 \cdot 2H_2O}} = 52.8 \text{ g } BaCl_2 \cdot 2H_2O$$

Entonces, debemos disolver 52.8 g de $BaCl_2{\cdot}2H_2O$ en agua y aforamos hasta 2.00 L.

EJEMPLO 4.6

Describa la preparación de 500 mL de una disolución Cl^- 0.0740 M a partir de $BaCl_2{\cdot}2H_2O$ sólido (244.3 g/mol).

Solución

$$\text{masa } BaCl_2 \cdot 2H_2O = \frac{0.0740 \cancel{\text{mol Cl}}}{\cancel{\text{L}}} \times 0.500 \cancel{\text{L}} \times \frac{1 \cancel{\text{mol } BaCl_2 \cdot 2H_2O}}{2 \cancel{\text{mol Cl}}}$$

$$\times \frac{244.3 \text{ g } BaCl_2 \cdot 2H_2O}{\cancel{\text{mol } BaCl_2 \cdot 2H_2O}} = 4.52 \text{ g } BaCl_2 \cdot 2H_2O$$

Disuelva 4.53 g de $BaCl_2{\cdot}2H_2O$ en agua y afore a 0.500 L o 500 mL.

Concentración porcentual

Los químicos frecuentemente expresan las concentraciones en términos de por ciento (partes por cien). Desafortunadamente, esta práctica puede ser una fuente de ambigüedad porque la composición porcentual de una disolución puede expresarse de muchas formas. Tres métodos comunes son

$$\text{por ciento en peso (p/p)} = \frac{\text{peso del soluto}}{\text{peso de la disolución}} \times 100\%$$

$$\text{por ciento en volumen (v/v)} = \frac{\text{volumen del soluto}}{\text{volumen de la disolución}} \times 100\%$$

$$\text{por ciento en peso/volumen (p/v)} = \frac{\text{peso del soluto}}{\text{volumen de la disolución, mL}} \times 100\%$$

Observe que el denominador en cada una de estas expresiones es la masa o el volumen de la disolución , y no la masa o volumen del disolvente. Note también que las dos primeras expresiones no dependen de las unidades utilizadas para peso (masa), siempre y cuando sean las mismas unidades utilizadas en el numerador y denominador. En la tercera expresión, las unidades deben estar definidas porque numerador y denominador tienen unidades diferentes que no se cancelan. De estas tres expresiones, solo el por ciento en peso tiene como ventaja que es independiente de la temperatura.

El por ciento en peso es utilizado regularmente para expresar la concentración de reactivos comerciales acuosos. Por ejemplo, el ácido nítrico se vende como una disolución 70% (p/p), lo cual significa que el reactivo contiene 70 g de HNO_3 por cada 100 g de disolución (véase el ejemplo 4.10).

El por ciento en volumen se emplea comúnmente para especificar la concentración de una disolución preparada para diluir un compuesto puro líquido con otro líquido. Por ejemplo, una disolución acuosa 5% (v/v) de metanol describe por lo común una disolución preparada al diluir 5.0 mL de metanol puro con agua suficiente para producir 100 mL de la disolución .

Para evitar incertidumbre, siempre se especifica explícitamente el tipo de por ciento en la composición descrita. Sin esta información, el investigador deberá decidir de manera intuitiva cuál de los varios tipos deberá utilizarse. El error que resultaría de una potencial selección errónea es considerable. Por ejemplo, el hidróxido de sodio comercial al 50% (p/p) contiene 763 g de NaOH por litro, los cuales corresponden a una disolución 76.3% (p/v) de hidróxido de sodio.

❮ Es más adecuado llamar al por ciento en peso como por ciento en masa y abreviarse m/m. Sin embargo, el término “por ciento en peso” se utiliza tan ampliamente en la bibliografía de química que lo utilizaremos de esa manera a lo largo de este texto. En terminología de la IUPAC, por ciento en peso es concentración de masa.

❮ En términos de la IUPAC, el por ciento en volumen es concentración de volumen.

❮ Siempre especifique el tipo de por ciento cuando reporte concentraciones de esta forma.

Partes por millón y partes por billón

Para disoluciones muy diluidas, las **partes por millón** (ppm) son una manera conveniente de expresar concentración:

$$c_{\text{ppm}} = \frac{\text{masa del soluto}}{\text{masa de la disolución}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

donde c_{ppm} es la concentración en partes por millón. Las unidades de masa en el numerador y denominador deben coincidir para que se cancelen. Para disoluciones aún más diluidas, se utilizan 10^9 ppb, en lugar de 10^6 ppm para obtener los resultados en **partes por billón (ppb)**. El término **partes por mil** (ppt, símbolo del inglés) también se utiliza, particularmente en oceanografía.

❮ En términos de la IUPAC, partes por billón, partes por millón y partes por mil son concentraciones de masa.

❮ Una regla útil para calcular partes por millón es recordar que para disoluciones acuosas cuyas densidades son aproximadamente 1.00 g/mL, 1 ppm = 1.00 mg/L; es decir,

$$c_{\text{ppm}} = \frac{\text{masa del soluto(g)}}{\text{masa de la disolución (g)}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

$$c_{\text{ppm}} = \frac{\text{masa del soluto(mg)}}{\text{volumen de la disolución (L)}} \text{ppm} \quad (4.3)$$

EJEMPLO 4.7

¿Cuál es la concentración molar de K^+ en una disolución que contiene 63.3 ppm de $K_3Fe(CN)_6$ (329.3 g/mol)?

(continúa)

En términos de las unidades, tenemos

$$\frac{g}{g} = \frac{\cancel{g}}{\cancel{g}} \times \overbrace{\frac{\cancel{g}}{\cancel{mL}}}^{\text{Densidad de la disolución}} \times \overbrace{\frac{10^3\ mg}{1\ \cancel{g}}}^{\text{Factor de conversión}}$$

$$\times \overbrace{\frac{10^3\ \cancel{mL}}{1\ L}}^{\text{Factor de conversión}} = 10^6\ \frac{mg}{L}$$

En otras palabras, la masa de la concentración expresada en g/g es un factor de 10^6 mayor que la concentración de masa expresada en mg/L. Por lo tanto, si queremos expresar la concentración de masa en ppm y las unidades son mg/L, simplemente utilizamos ppm. Si está expresada en g/g, debemos multiplicar la proporción por 10^6 ppm.

$$c_{ppb} = \frac{\text{masa del soluto(g)}}{\text{masa de la disolución(g)}} \times 10^9\ \text{ppb}$$

$$c_{ppb} = \frac{\text{masa del soluto}(\mu g)}{\text{masa de la disolución(g)}}\ \text{ppb}$$

De manera similar, si queremos expresar la concentración de masa en ppb, debemos convertir las unidades a μg/L y utilizar ppb.

Solución

Debido a que la disolución se encuentra muy diluida, es razonable suponer que su densidad es 1.00 g/mL. Por lo tanto, de acuerdo con la ecuación 4.2,

$$63.3\ \text{ppm}\ K_3Fe(CN)_6 = 63.3\ \text{mg}\ K_3Fe(CN)_6/L$$

$$\frac{\text{no. mol}\ K_3Fe(CN)_6}{L} = \frac{63.3\ \cancel{\text{mg}\ K_3Fe(CN)_6}}{L} \times \frac{1\ \cancel{\text{g}\ K_3Fe(CN)_6}}{1000\ \cancel{\text{mg}\ K_3Fe(CN)_6}}$$

$$\times \frac{1\ \text{mol}\ K_3Fe(CN)_6}{329.3\ \cancel{\text{g}\ K_3Fe(CN)_6}} = 1.922 \times 10^{-4}\ \frac{\text{mol}}{L}$$

$$= 1.922 \times 10^{-4}\ M$$

$$[K^+] = \frac{1.922 \times 10^{-4}\ \cancel{\text{mol}\ K_3Fe(CN)_6}}{L} \times \frac{3\ \text{mol}\ K^+}{1\ \cancel{\text{mol}\ K_3Fe(CN)_6}}$$

$$= 5.77 \times 10^{-4}\ \frac{\text{mol}\ K^+}{L} = 5.77 \times 10^{-4}\ M$$

Proporciones de volumen disolución-diluente

La composición de una disolución diluida es especificada, en algunas ocasiones, en términos del volumen de una disolución más concentrada y del volumen del disolvente utilizado para diluirla. El volumen de la primera es separado por dos puntos a partir de la segunda. Entonces, una disolución 1:4 de HCl contiene cuatro volúmenes de agua por cada volumen de ácido clorhídrico concentrado. Este método de notación suele ser ambiguo en que la concentración de la disolución original no es obvia para el lector. Más aun, en algunas circunstancias, 1:4 significa diluir un volumen con tres volúmenes. Debido a estas incertidumbres, usted debe evitar utilizar las proporciones disolución-diluente.

Funciones p

Frecuentemente, los científicos expresan la concentración de una especie química en términos de su **función p,** o **valor p**. El valor p es el logaritmo negativo (base 10) de la concentración molar de dicha especie. Por lo tanto, para la especie X,

$$pX = -\log\ [X]$$

Como se muestra en los siguientes ejemplos, los valores p ofrecen la ventaja de permitir expresar mediante pequeños números positivos concentraciones que varían en órdenes de magnitud.

La función p más conocida es el pH, el cual es el logaritmo negativo de $[H^+]$. En la sección 9A.2 discutimos la naturaleza de H^+, su naturaleza en disoluciones acuosas y la representación alternativa H_3O^+.

EJEMPLO 4.8

Calcule el valor p para cada ion en una disolución que es 2.00×10^{-3} M en NaCl y 5.4×10^{-4} M en HCl.

Solución

$$pH = -\log\ [H^+] = -\log\ (5.4 \times 10^{-4}) = 3.27$$

Para obtener pNa, escribimos

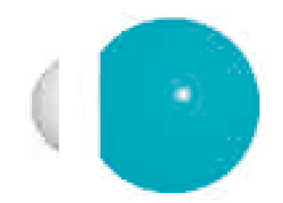
$$pNa = -\log[Na^+] = -\log\ (2.00 \times 10^{-3}) = -\log\ (2.00 \times 10^{-3}) = 2.699$$

La concentración total de Cl- está dada por la suma de las concentraciones de los dos solutos:

$$[Cl^-] = 2.00 \times 10^{-3}\,M + 5.4 \times 10^{-4}\,M$$

$$= 2.00 \times 10^{-3}\,M + 0.54 \times 10^{-3}\,M = 2.54 \times 10^{-3}\,M$$

$$pCl = -\log[Cl^-] = -\log 2.54 \times 10^{-3} = 2.595$$



Modelo molecular del HCl. El ácido clorhídrico es un gas compuesto de moléculas diatómicas heteronucleares. Es extremadamente soluble en agua; cuando se prepara una disolución del gas, solo entonces las moléculas se disocian para formar ácido clorhídrico, el cual consiste en iones H_3O^+ y iones Cl^-. Véase la figura 9.1 y la discusión que la acompaña acerca de la naturaleza del H_3O^+.

Observe que en el ejemplo 4.8 y en el que sigue a continuación, los resultados son redondeados de acuerdo con las reglas enlistadas en la página 117.

EJEMPLO 4.9

Calcule la concentración molar de Ag+ en una disolución que tiene un pAg de 6.372.

Solución

$$pAg = -\log[Ag^+] = 6.372$$

$$\log[Ag^+] = -6.372$$

$$[Ag^+] = 4.246 \times 10^{-7} \approx 4.25 \times 10^{-7}\,M$$

4B.2 Densidad y gravedad específica de las disoluciones

La densidad y gravedad específica son términos relacionados frecuentemente en la bibliografía de la química analítica. La **densidad** de una sustancia es su masa por unidad de volumen, y su **gravedad específica** es la proporción de su masa con respecto a la masa de un volumen igual de agua a 4 ºC. La densidad tiene unidades de kilogramos por litro o gramos por mililitro en el sistema métrico. La gravedad específica es adimensional y, por lo tanto, no está vinculada a ningún sistema de unidades. Por esta razón, la gravedad específica se utiliza ampliamente para describir artículos comerciales (véase la **figura 4.1**). Puesto que la densidad del agua es aproximadamente 1.00 g/mL y puesto que utilizamos el sistema métrico a lo largo de este texto, usaremos indistintamente densidad y gravedad específica. Las gravedades específicas de algunos ácidos y bases concentradas se encuentran en la **tabla 4.3**.

Densidad expresa la masa por unidad de volumen de una sustancia. En unidades SI, la densidad se expresa en unidades de kg/L o, de manera alternativa, como g/mL.

Gravedad específica es la proporción de masa de una sustancia con respecto a un volumen igual de agua.

EJEMPLO 4.10

Calcule la concentración molar de HNO_3 (63.0 g/mol) en una disolución que tiene una gravedad específica de 1.42 y es 70.5% HNO_3 (p/p).

Solución

Calculemos primero la masa de ácido por litro de disolución concentrada

$$\frac{g\ HNO_3}{L\ reactivo} = \frac{1.42\ \cancel{kg\ reactivo}}{L\ reactivo} \times \frac{10^3\ \cancel{g\ reactivo}}{\cancel{kg\ reactivo}} \times \frac{70.5\ g\ HNO_3}{100\ \cancel{g\ reactivo}} = \frac{1001\ g\ HNO_3}{L\ reactivo}$$

Entonces,

$$c_{HNO_3} = \frac{1001\ \cancel{g\ HNO_3}}{L\ reactivo} \times \frac{1\ mol\ HNO_3}{63.0\ \cancel{g\ HNO_3}} = \frac{15.9\ mol\ HNO_3}{L\ reactivo} \approx 16\ M$$



Figura 4.1 Etiqueta de un frasco de ácido clorhídrico grado analítico. Observe que la gravedad específica del ácido sobre el intervalo de temperatura de 60 a 80 °F es especificada en la etiqueta. (*Etiqueta proporcionada por Mallinckrodt Baker, Inc., Phillipsburg, NJ 08865*).

TABLA 4.3

Gravedades específicas de ácidos y bases concentrados comerciales

Reactivo	Concentración, % (p/p)	Gravedad específica
Ácido acético	99.7	1.05
Amoníaco	29.0	0.90
Ácido clorhídrico	37.2	1.19
Ácido fluorhídrico	49.5	1.15
Ácido nítrico	70.5	1.42
Ácido perclórico	71.0	1.67
Ácido fosfórico	86.0	1.71
Ácido sulfúrico	96.5	1.84

EJEMPLO 4.11

Describa la preparación de 100 mL de HCl 6.0 M a partir de una disolución concentrada que tiene una gravedad específica de 1.18 y es 37% (p/p) HCl (36.5 g/mol).

Solución

Procediendo como en el ejemplo 4.10, primero debemos calcular la concentración molar del reactivo concentrado. Después calculamos el número de moles de ácido necesarias para obtener la disolución diluida. Finalmente, dividimos el segundo valor entre el

primero para obtener el volumen de ácido concentrado necesario. Así, para obtener la concentración del reactivo, escribimos

$$c_{HCl} = \frac{1.18 \times 10^3 \text{ g reactivo}}{\text{L reactivo}} \times \frac{37 \text{ g HCl}}{100 \text{ g reactivo}} \times \frac{1 \text{ mol HCl}}{36.5 \text{ g HCl}} = 12.0 \text{ M}$$

El número de moles de HCl requerido está dado por

$$\text{no. mol HCl} = 100 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{6.0 \text{ mol HCl}}{\text{L}} = 0.600 \text{ mol HCl}$$

Por último, para obtener el volumen de reactivo concentrado, escribimos

$$\text{vol concd reactivo} = 0.600 \text{ mol HCl} \times \frac{1 \text{ L r}}{12.0 \text{ mol HCl}} = 0.0500 \text{ L o } 50.0 \text{ mL}$$

Por lo tanto, aforamos 50 mL del reactivo concentrado a 600 mL totales.

La solución al ejemplo 4.11 está basada en la siguiente y útil relación, la cual utilizaremos en un sinnúmero de ocasiones:

$$V_{concd} \times c_{concd} = V_{dil} \times c_{dil} \qquad (4.4)$$

donde los dos términos del lado izquierdo son el volumen y la concentración molar de una disolución concentrada que se utiliza para preparar una disolución diluida, la cual tiene el volumen y concentración dados por los términos correspondientes del lado derecho. Esta ecuación está basada sobre el hecho de que el número de moles de soluto en la disolución diluida debe igualar al número de moles en la disolución concentrada. Observe que los volúmenes pueden ser mililitros o litros, siempre y cuando se utilicen las mismas unidades para ambas disoluciones.

❮ La ecuación 4.4 puede ser utilizada con L mol/L o mL y mmol/mL. Por lo tanto,

$$L_{concd} \times \frac{mol_{concd}}{L_{concd}} = L_{dil} \times \frac{mol_{dil}}{L_{dil}}$$

$$mL_{concd} \times \frac{mmol_{concd}}{mL_{concd}} = mL_{dil} \times \frac{mmol_{dil}}{mL_{dil}}$$

4C ESTEQUIOMETRÍA QUÍMICA

Estequiometría es la relación cuantitativa entre las cantidades de especies químicas que reaccionan. Esta sección proporciona una breve revisión de la estequiometría y sus aplicaciones a los cálculos químicos.

4C.1 Fórmulas empíricas y fórmulas moleculares

Una **fórmula empírica** indica la proporción del número completo de átomos más simple en un compuesto químico. En contraste, una **fórmula molecular** especifica el número de átomos en una molécula. Dos o más sustancias pueden tener la misma fórmula empírica, pero fórmula molecular distinta. Por ejemplo, CH_2O es la fórmula empírica y molecular del formaldehido; es también la fórmula empírica de sustancias tan diversas como el ácido acético, $C_2H_4O_2$; gliceraldehido, $C_3H_6O_3$; y glucosa, $C_6H_{12}O_6$, así como de otras 50 sustancias que contienen 6 o menos átomos de carbono. Podemos calcular la fórmula empírica de un compuesto a partir de su composición porcentual. Para determinar la fórmula molecular, debemos conocer la masa molar del compuesto.

❮ La **estequiometría** de una reacción es la relación entre el número de moles de reactantes y productos representados por una ecuación química balanceada.

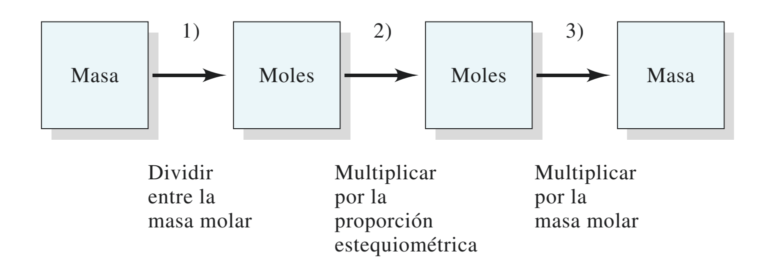


Figura 4.2 Diagrama de flujo para realizar cálculos estequiométricos. 1) Cuando se conoce la masa de un reactivo o producto, la masa debe ser convertida primero al número de moles, utilizando la masa molar. 2) La proporción estequiométrica dada por la ecuación química para la reacción es entonces utilizada para encontrar el número de moles de otro reactivo que se combina con la sustancia original o el número de moles de producto que se forma. 3) Finalmente, la masa del otro reactivo o del producto se calcula a partir de su masa molar.

Una **fórmula estructural** proporciona información adicional. Por ejemplo, las sustancias químicamente distintas, etanol y éter dimetílico comparten la fórmula molecular C_2H_6O, pero sus fórmulas estructurales, C_2H_5OH y C_3OCH_3, revelan las diferencias estructurales entre estos compuestos que no se observan en su fórmula molecular común.

4C.2 Cálculos estequiométricos

Una ecuación química balanceada indica las proporciones combinadas, o la estequiometría –en unidades de moles– de los reactantes (o reactivos) y sus productos. Por lo tanto, la ecuación

$$2NaI(ac) + Pb(NO_3)_2(ac) \rightarrow PbI_2(s) + 2NaNO_3(ac)$$

Con frecuencia, el estado físico de las sustancias que aparecen en las ecuaciones es indicado por las letras (*g*), (*l*), (*s*) y (*ac*), los cuales se refieren a los estados gaseoso, líquido, sólido y disolución acuosa, respectivamente.

indica que 2 moles de yoduro de sodio acuoso se combinan con 1 mol de nitrato de plomo(II) acuoso para producir 1 mol de yoduro de plomo(II) sólido y 2 moles de nitrato de sodio acuoso.[2]

El ejemplo 4.12 demuestra cómo están relacionados la masa en gramos de reactantes y productos en una reacción química. Como se muestra en la **figura 4.2**, un cálculo de este tipo es un proceso de tres pasos: 1) la masa conocida de una sustancia se transforma en gramos en un número correspondiente al número de moles, 2) se multiplica el número de moles por un factor que considera la estequiometría y 3) se convierte de nuevo el número de moles a las unidades métricas solicitadas para la respuesta.

EJEMPLO 4.12

a) ¿Cuál es la masa de $AgNO_3$ (169.9 g/mol) necesaria para convertir 2.33 g de Na_2CO_3 (106.0 g/mol) en Ag_2CO_3? *b*) ¿Cuál es la masa de Ag_2CO_3 (275.7 g/mol) que se formará?

Solución

a) $Na_2CO_3(ac) + 2AgNO_3(ac) \rightarrow Ag_2CO_3(s) + 2NaNO_3(ac)$

Paso 1.

$$\text{cantidad de } Na_2CO_3 = n_{Na_2CO_3} = 2.33 \text{ g } \cancel{Na_2CO_3} \times \frac{1 \text{ mol } Na_2CO_3}{106.0 \text{ g } \cancel{Na_2CO_3}}$$

$$= 0.02198 \text{ mol } Na_2CO_3$$

[2]En este ejemplo, es una ventaja representar la reacción en términos de los compuestos químicos. Si deseamos enfocarnos en las especies reactivas, la ecuación iónica neta es preferible:

$$2I^-(ac) + Pb^{2+}(ac) \rightarrow PbI_2(s)$$

Paso 2. La ecuación balanceada revela que

$$\text{cantidad de } AgNO_3 = n_{AgNO_3} = 0.02198 \text{ mol } Na_2CO_3 \times \frac{2 \text{ mol } AgNO_3}{1 \text{ mol } Na_2CO_3}$$

$$= 0.04396 \text{ mol } AgNO_3$$

En este paso, el factor estequiométrico es (2 mol $AgNO_3$)/(1 mol Na_2CO_3).

Paso 3.

$$\text{masa } AgNO_3 = 0.04396 \text{ mol } AgNO_3 \times \frac{169.9 \text{ g } AgNO_3}{\text{mol } AgNO_3} = 7.47 \text{ g } AgNO_3$$

b) cantidad de Ag_2CO_3 = cantidad de Na_2CO_3 = 0.02198 mol

$$\text{masa } Ag_2CO_3 = 0.02198 \text{ mol } Ag_2CO_3 \times \frac{275.7 \text{ g } Ag_2CO_3}{\text{mol } Ag_2CO_3} = 6.06 \text{ g } Ag_2CO_3$$

EJEMPLO 4.13

¿Cuál es la masa de Ag_2CO_3 (275.7 g/mol) que se forma cuando se mezclan 25.0 mL de $AgNO_3$ 0.200 M con 50.0 mL de Na_2CO_3 0.0800 M?

Solución

La mezcla de estas dos disoluciones resultará en uno (y solo uno) de los tres resultados siguientes:

a) Un exceso de $AgNO_3$ permanecerá después de que la reacción se haya completado.
b) Un exceso de Na_2CO_3 permanecerá tras haberse completado la reacción.
c) No habrá exceso de ningún reactivo (es decir, el número de moles de Na_2CO_3 es exactamente igual a dos veces el número de moles de $AgNO_3$).

Como primer paso, debemos establecer cuál de estas situaciones ocurrirá mediante el cálculo de las cantidades de reactivos (en moles) disponibles antes de mezclar las disoluciones.

Las cantidades iniciales son

$$\text{cantidad de } AgNO_3 = n_{AgNO_3} = 25.0 \text{ mL } AgNO_3 \times \frac{1 \text{ L } AgNO_3}{1000 \text{ mL } AgNO_3}$$

$$\times \frac{0.200 \text{ mol } AgNO_3}{\text{L } AgNO_3} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol } AgNO_3$$

$$\text{cantidad de } Na_2CO_3 = n_{Na_2CO_3} = 50.0 \text{ mL } Na_2CO_3 \text{ soln} \times \frac{1 \text{ L } Na_2CO_3}{1000 \text{ mL } Na_2CO_3}$$

$$\times \frac{0.0800 \text{ mol } Na_2CO_3}{\text{L } Na_2CO_3} = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol } Na_2CO_3$$

Puesto que cada ion CO_3^{2-} reacciona con dos iones Ag^+, se necesitan $2 \times 4.00 \times 10^{-3} = 8.00 \times 10^{-3}$ mol $AgNO_3$ para reaccionar con el Na_2CO_3. Como el $AgNO_3$ disponible es insuficiente, la situación *b)* prevalece y el número de moles de Ag_2CO_3 producido estará limitado por la cantidad de $AgNO_3$ disponible. Así,

$$\text{masa } Ag_2CO_3 = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol } AgNO_3 \times \frac{1 \text{ mol } Ag_2CO_3}{2 \text{ mol } AgNO_3} \times \frac{275.7 \text{ g } Ag_2CO_3}{\text{mol } Ag_2CO_3}$$

$$= 0.689 \text{ g } Ag_2CO_3$$

EJEMPLO 4.14

¿Cuál será la concentración molar analítica de Na_2CO_3 en la disolución producida cuando se mezclan 25 mL de $AgNO_3$ 0.200 M con 50 mL de Na_2CO_3 0.800 M?

Solución

Vimos en el ejemplo previo que la formación de 5.00×10^{-3} mol de $AgNO_3$ requiere 2.50×10^{-3} mol de Na_2CO_3. El número de moles de Na_2CO_3 que no reacciona está dado por

$$n_{Na_2CO_3} = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol } Na_2CO_3 - 5.00 \times 10^{-3} \cancel{\text{mol } AgNO_3} \times \frac{1 \text{ mol } Na_2CO_3}{2 \cancel{\text{mol } AgNO_3}}$$

$$= 1.50 \times 10^{-3} \text{ mol } Na_2CO_3$$

Por definición, la concentración molar es el número de moles de Na_2CO_3/L. Por lo tanto,

$$c_{Na_2CO_3} = \frac{1.50 \times 10^{-3} \text{ mol } Na_2CO_3}{(50.0 + 25.0) \cancel{\text{mL}}} \times \frac{1000 \cancel{\text{mL}}}{1 \text{ L}} = 0.0200 \text{ M } Na_2CO_3$$

En este capítulo revisamos muchos de los conceptos químicos y habilidades necesarias básicos para el estudio efectivo de la química analítica. En los capítulos restantes del libro, usted utilizará estas bases firmes conforme explore los métodos del análisis químico.

TAREA EN LÍNEA

Este capítulo inicia con una fotografía de una esfera casi perfecta de silicio que se utiliza para determinar el número de Avogadro. Cuando esta medición se haya completado, el kilogramo será redefinido de la masa de un cilindro Pt-Ir alojado en París a la masa de un múltiplo conocido del número de Avogadro de átomos de silicio. Este será conocido como **kilogramo silicio**. Utilice su navegador para conectarse a **www.cengage.com/chemistry/skoog/fac9***. En el Chapter Resources Menu (Menú Recursos de Capítulo), seleccione *Web Works* (Tarea en línea). Localice la sección del capítulo 4 y dé clic en el vínculo al artículo del sitio web de la Royal Society of Chemistry (Sociedad Real de Química) escrito por Peter Atkins que discute el significado del kilogramo silicio y lea el artículo. Después seleccione, en el mismo sitio web, el vínculo al artículo que trata sobre la consistencia del número de Avogadro. ¿Cómo se relacionan la constante de Planck, el número de Avogadro y el kilogramo silicio? ¿Por qué el kilogramo está siendo redefinido? ¿Cuál es la incertidumbre en el número de Avogrado en la actualidad? ¿Cuál es la velocidad de perfeccionamiento en la incertidumbre del número de Avogadro?

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

4.1 Defina
- **a)* milimol.
- *b)* masa molar.
- **c)* masa milimolar.
- *d)* partes por millón.

4.2 ¿Cuál es la diferencia entre concentración molar de especies y concentración molar analítica?

***4.3** Enuncie dos ejemplos de unidades derivadas de las unidades básicas fundamentales del SI.

4.4 Simplifique las siguientes cantidades utilizando una unidad con un prefijo adecuado
- **a)* 3.2 3 10^8 Hz.
- *b)* 4.56 3 10^{-7} g.
- **c)* 8.43 3 10^7 μmoles.
- *d)* 6.5 3 10^{10} s.
- **e)* 8.96 3 10^6 nm.
- *f)* 48,000 g.

***4.5** Demuestre que un gramo es un mol de unidades de masa atómica unificadas.

4.6 En uno de los pies de figura sugerimos que el kilogramo estándar será definido pronto como 1000/12 del número de Avogadro de átomos de carbono. Demuestre que esta afirmación es matemáticamente correcta y discuta las implicaciones de esta nueva definición del kilogramo.

***4.7** Encuentre el número de iones Na^+ en 2.92 g de Na_3PO_4.

4.8 Encuentre el número de iones K^+ en 3.41 moles de K_2HPO_4.

***4.9** Encuentre la cantidad (en moles) del elemento indicado

a) 8.75 g de B_2O_3.
b) 167.2 mg de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.
c) 4.96 g de Mn_3O_4.
d) 333 mg de CaC_2O_4.

4.10 Encuentre la cantidad, en milimoles, de las especies indicadas

a) 850 mg de P_2O_5.
b) 40.0 g de CO_2.
c) 12.92 g de $NaHCO_3$.
d) 57 mg de $MgNH_4PO_4$.

***4.11** Encuentre el número de milimoles de soluto en

a) 2.00 L de $KMnO_4$ 0.0555 M.
b) 750 mL de KSCN 3.25×10^{-3} M.
c) 3.50 L de una disolución que contiene 3.33 ppm de $CuSO_4$.
d) 250 mL de KCl 0.414 M.

4.12 Encuentre el número de milimoles de soluto en

a) 226 mL de $HClO_4$ 0.320 M.
b) 25.0 L de K_2CrO_4 8.05×10^{-3} M.
c) 6.00 L de una disolución acuosa que contiene 6.75 ppm de $AgNO_3$.
d) 537 mL de KOH 0.0200 M.

***4.13** ¿Cuál es la masa en miligramos de

a) 0.367 moles de HNO_3?
b) 245 mmol de MgO?
c) 12.5 moles de NH_4NO_3?
d) 4.95 moles de $(NH_4)2Ce(NO_3)_6$ (548.23 g/mol)?

4.14 ¿Cuál es la masa en gramos de

a) 3.20 moles de KBr?
b) 18.9 mmol de PbO?
c) 6.02 moles de $MgSO_4$?
d) 10.9 mmol de $Fe(NH_4)_2(SO_4) \cdot 6H_2O$?

4.15 ¿Cuál es la masa en miligramos de soluto en

**a)* 16.0 mL de sacarosa 0.350 M (342 g/mol)?
**b)* 1.92 L de 3.76×10^{-3} M H_2O_2?
c) 356 mL de una disolución que contiene 2.96 ppm de $Pb(NO_3)_2$?
d) 5.75 mL de KNO_3 0.0819 M?

4.16 ¿Cuál es la masa en gramos de soluto en

**a)* 250 mL de H_2O_2 0.264 M?
**b)* 37.0 mL de ácido benzoico 5.75×10^{-4} M (122 g/mol)?
c) 4.50 L de una disolución que contiene 31.7 ppm de $SnCl_2$?
d) 11.7 mL de $KBrO_3$ 0.0225 M?

4.17 Calcule el valor p para cada uno de los iones indicados a continuación:

**a)* Na^+, Cl^- y OH^- en una disolución 0.0635 M de NaCl y 0.0403 M en NaOH.
b) Ba^{2+}, Mn^{2+} y Cl^- en una disolución 4.65×10^{-3} M de $BaCl_2$ y 2.54 M en $MnCl_2$.
**c)* H^+, Cl^- y Zn^{2+} en una disolución 0.400 M en HCl y 0.100 M de $ZnCl_2$.
d) Cu^{2+}, Zn^{2+} y NO_3^- en una disolución 5.78×10^{-2} M de $Cu(NO_3)_2$ y 0.204 M en $Zn(NO_3)_2$.
**e)* K^+, OH^- y $Fe(CN)_6^{4-}$ en una disolución 1.62×10^{-7} M en $K_4Fe(CN)_6$ y 5.12×10^{-7} M en KOH.
f) H^+, Ba^{2+} y ClO_4^- M en una disolución 2.35×10^{-4} M en $Ba(ClO_4)_2$ y 4.75×10^{-4} M en $HClO_4$.

4.18 Calcule la concentración molar del ion H_3O^+ de una disolución que tiene un pH de

**a)* 4.31.	**c)* 0.59.	**e)* 7.62.	**g)* 0.76.
b) 4.48.	*d)* 13.89.	*f)* 5.32.	*h)* 0.42.

4.19 Calcule la función p para cada ion en una disolución

**a)* 0.0300 M de NaBr.
b) 0.0200 M de $BaBr_2$.
**c)* 5.5 3 10^{-3} M de $Ba(OH)_2$.
d) 0.020 M de HCl y 0.010 M de NaCl.
**e)* 8.7×10^{-3} M de $CaCl_2$ y 6.6×10^{-3} M de $BaCl_2$.
f) 2.8×10^{-8} M de $Zn(NO_3)_2$ y 6.6×10^{-7} M $Cd(NO_3)_2$.

4.20 Convierta las siguientes funciones p a concentraciones molares:

a) pH = 1.020.	**e)* pLi = 12.35.
b) pOH = 0.0025.	*f)* pNO_3 = 0.034.
**c)* pBr = 7.77.	**g)* pMn = 0.135.
d) pCa = –0.221.	*h)* pCl = 9.67

***4.21** El agua de mar contiene un promedio de 1.08×10^3 ppm de Na^+ y 270 ppm de $SO4^{2-}$. Calcule

a) la concentración molar de Na^+ y SO_4^{2-} dada que la densidad promedio del agua de mar es 1.02 g/mL.
b) el pNa y pSO_4 para el agua de mar.

4.22 En promedio, la sangre humana contiene 300 nmol de hemoglobina (Hb) por litro de plasma y 2.2 mmol por litro de sangre total. Calcule

a) la concentración molar en cada uno de estos medios.
b) el pHb en plasma en suero humano.

***4.23** Una disolución fue preparada para disolver 5.76 g de $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (277.85 g/mol en agua suficiente para producir 2.000 L. Calcule

a) la concentración analítica molar de $KCl \cdot MgCl_2$ en esta disolución
b) la concentración molar de Mg^{2+}.
c) la concentración molar de Cl^-.
d) el por ciento peso/volumen de $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$.
e) el número de milimoles de Cl_2 en 25.0 mL de esta disolución.
f) ppm K^+.
g) pMg para la disolución.
h) pCl para la disolución.

4.24 Una disolución fue preparada al disolver 1210 mg de $K_3Fe(CN)_6$ (329.2 g/mol) en suficiente agua para producir 775 mL. Calcule
a) la concentración molar analítica de $K_3Fe(CN)_6$.
b) la concentración molar de K^+.
c) la concentración molar de $Fe(CN)_6^{3-}$.
d) el por ciento peso/volumen de $K_3Fe(CN)_6$.
e) el número de milimoles de K^+ en 50.0 mL de esta disolución.
f) ppm $Fe(CN)_6^{3-}$.
g) pK para la disolución.
h) $pFe(CN)_6$ para la disolución.

***4.25** Una disolución 6.42% (p/p) de $Fe(NO_3)_3$ (241.86 g/mol) tiene una densidad de 1.059 g/mL. Calcule
a) la concentración molar analítica de $Fe(NO_3)_3$ en esta disolución.
b) la concentración molar de NO_3^- en la disolución.
c) la masa en gramos de $Fe(NO_3)_3$ contenida en cada litro de esta disolución.

4.26 Una disolución 12.5% (p/p) $NiCl_2$ (129.61 g/mol) tiene una densidad de 1.149 g/mL. Calcule
a) la concentración molar de $NiCl_2$ en esta disolución.
b) la concentración molar de Cl^- de la disolución.
c) la masa en gramos de $NiCl_2$ contenida en cada litro de esta disolución.

***4.27** Describa la preparación de
a) 500 mL de 4.75% (p/v) etanol acuoso (C_2H_5OH, 46.1 g/mol).
b) 500 g de 4.75% (p/p) etanol acuoso.
c) 500 mL de 4.75% (v/v) etanol acuoso.

4.28 Describa la preparación de
a) 2.50L de 21.0% (p/v) glicerol acuoso ($C_3H_8O_3$, 92.1 g/mol).
b) 2.50 kg de 21.0% (p/p) glicerol acuoso.
c) 2.50 L de 21.0% (v/v) glicerol acuoso.

***4.29** Describa la preparación de 750 mL de H_3PO_4 6.00 M a partir del reactivo comercial que es 86% (p/p) y que tiene una gravedad específica de 1.71.

4.30 Describa la preparación de 900 mL de HNO_3 3.00 M a partir del reactivo comercial que es 70.5% HNO_3 (p/p) y que tiene una gravedad específica de 1.42.

***4.31** Describa la preparación de
a) 500 mL de $AgNO_3$ 0.0750 M a partir del reactivo sólido.
b) 1.00 L de HCl 0.285 M, comenzando con una disolución 6.00 M del reactivo.
c) 400 mL de una disolución 0.0810 M de K^+, partiendo del $K_4Fe(CN)_6$ sólido.
d) 600 mL de $BaCl_2$ 3.00% (p/v) acuoso a partir de una disolución $BaCl_2$ 0.400 M.
e) 2.00 L de $HClO_4$ 0.120 M a partir del reactivo comercial [$HClO_4$ 71.0% (p/p), sp gr (gravedad específica) 1.67].
f) 9.00 L de una disolución que es 60.0 ppm en Na^+, partiendo del Na_2SO_4 sólido.

4.32 Describa la preparación de
a) 5.00 L de $KMnO_4$ 0.0500 M a partir del reactivo sólido.
b) 4.00 L de $HClO_4$ 0.250 M, a partir de una disolución 8.00 M del reactivo.
c) 400 mL de una disolución 0.0250 M de I^-, partiendo de MgI_2.
d) 200 mL de 1.00% (w/v $CuSO_4$ acuoso a partir de una disolución de $CuSO_4$ 0.365 M.
e) 1.50 L de NaOH 0.215 M a partir del reactivo comercial [NaOH 50% (p/p), sp gr 1.525].
f) 1.50 L de una disolución 12.0 ppm en K^+, partiendo de $K_4Fe(CN)_6$ sólido.

***4.33** ¿Qué masa de $La(IO_3)_3$(663.6 g/mol) sólido se forma cuando 50.0 mL de La^{3+} 0.250 M se mezclan con 75.0 mL de 0.302 M IO_3^-?

4.34 ¿Qué masa de $PbCl_2$ (278.10 g/mol) sólido se forma cuando 200 mL de Pb^{2+} 0.125 M se mezclan con 400 mL de Cl^- 0.175 M?

***4.35** Exactamente 0.2220 g de Na_2CO_3puro fue disuelto en 100.0 mL de HCl 0.0731 M.
a) ¿Qué masa en gramos de CO_2 liberó?
b) ¿Cuál era la concentración molar del exceso de reactante (HCl o Na_2CO_3)?

4.36 Exactamente 25.0 mL de una disolución 0.3757 M de Na_3PO_4 fueron mezclados con 100.00 mL de $HgNO_3$ 0.5151 M.
a) ¿Qué masa de Hg_3PO_4 sólido se formó tras haberse completado la reacción?
b) ¿Cuál es la concentración molar de las especies que no reaccionaron (Na_3PO_4 o $HgNO_3$) tras completarse la reacción?

***4.37** Exactamente 75.00 mL de una disolución 0.3132 M de Na_2SO_3 fueron tratados con 150.0 mL de $HClO_4$ 0.4025 M y hervidos para retirar el SO_2 formado.
a) ¿Cuál fue la masa en gramos de SO_2 que se liberó?
b) ¿Cuál fue la concentración del reactivo sin reaccionar (Na_2SO_3 o $HClO_4$) tras completarse la reacción?

4.38 ¿Qué masa de $MgNH_4PO_4$ precipitó cuando 200.0 mL de una disolución 1.000% (p/v) de $MgCl_2$ fue tratada con 40.0 mL de Na_3PO_4 0.1753 M y un exceso de NH_4^+? ¿Cuál era la concentración molar del reactivo en exceso (Na_3PO_4 o $MgCl_2$) después de haberse completado la precipitación?

***4.39** ¿Qué volumen de $AgNO_3$ 0.01000 M se necesitaría para precipitar todo el I^- en 200.0 mL de una disolución que contiene 24.32 ppt KI?

4.40 Exactamente 750.0 mL de una disolución que contenía 480.4 ppm de $Ba(NO_3)_2$ fueron mezclados con 200.0 mL de una disolución que era 0.03090 M en $Al_2(SO_4)_3$.
a) ¿Qué masa de $BaSO_4$ sólido se formó?
b) ¿Cuál fue la concentración molar del reactivo sin reaccionar: [$Al_2(SO_4)_3$ o $Ba(NO_3)_2$]?

4.41 Desafío: De acuerdo con Kenny *et al.*,[3] el número de Avogadro N_A puede ser calculado a partir de la siguiente ecuación, utilizando mediciones sobre esferas fabricadas a partir de un monocristal ultrapuro de silicio:

$$N_A = \frac{n\mathcal{M}_{Si}V}{ma^3}$$

donde

N_A = número de Avogadro
n = número de átomos por celda unitaria en la red cristalina del silicio = 8
$\mathcal{M}_{Si}$ = la masa molar del silicio
V = el volumen de la esfera de silicio
m = masa de la esfera
a = parámetro de la red cristalina = $d(220)\sqrt{2^2 + 2^2 + 0^2}$

a) Derive la ecuación para el número de Avogadro.

b) Para los datos recientemente reunidos por Andreas *et al.*[4] sobre la esfera AVO28-S5 en la tabla de abajo, calcule la densidad del silicio y su incertidumbre. Puede esperar a calcular la incertidumbre hasta que haya estudiado el capítulo 6.

Variable	Valor	Incertidumbre relativa
Volumen de la esfera, cm^3	431.059059	23×10^{-9}
Masa de la esfera, g	1000.087560	3×10^{-9}
Masa molar, g/mol	27.97697026	6×10^{-9}
Espaciamiento de la red cristalina *d*(220), pm	543.099624	11×10^{-9}

c) Calcule el número de Avogadro y su incertidumbre.

d) Presentamos los datos de solo una de las dos esferas de silicio utilizadas en estos estudios. Analice los datos para la esfera AVO28-S8 citados en la nota 3 y determine un segundo valor para N_A. Después de haber estudiado el capítulo 7, compare sus dos valores para N_A y decida si la diferencia en los dos números es estadísticamente significativa. Si las diferencias entre los valores no son significativas, calcule un valor medio para el número de Avogadro determinado a partir de las dos esferas y la incertidumbre de la media.

e) ¿Cuál de las variables en la tabla tiene la influencia más significativa sobre el valor que calculó y por qué?

f) ¿Qué métodos experimentales fueron empleados para realizar las mediciones mostradas en la tabla?

g) Discuta sobre las variables experimentales que pudieran contribuir a la incertidumbre de cada medida.

h) Sugiera métodos que permitirían mejorar la determinación del número de Avogadro.

i) Utilice un navegador para localizar el sitio web del NIST sobre constantes físicas fundamentales. Analice los valores aceptados del número de Avogadro y su incertidumbre (del 2010 o posteriores) y compárelas con aquellas que obtuvo en sus cálculos. Discuta cualquier diferencia y sugiera posibles causas para las discrepancias.

j) ¿Qué innovación tecnológica de las décadas anteriores condujo a la fácil disponibilidad del silicio ultrapuro? ¿Qué pasos deben considerarse para minimizar los errores asociados con las impurezas en el silicio utilizado para fabricar las esferas casi perfectas?[5]

[3]M. J. Kenny *et al.*, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **2001**, *50*, 587, DOI: 10.1109/19.918198.

[4]B. Andreas *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **2011**, *106*, 030801, DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.030801.

[5]P. Becker *et al.*, *Meas. Sci. Technol.*, **2009**, *20*, 092002, DOI:10.1088/0957-0233/20/9/092002.



CAPÍTULO 5 Errores en el análisis químico



© ND/Roger Viollet/Getty Images

Los errores pueden ser desastrosos, como se muestra en esta imagen del famoso accidente de tren en la estación de Montparnasse, en París. El 22 de octubre de 1895, un tren proveniente de Granville, Francia, se estrelló contra la plataforma y los muros de la estación debido a una falla en los frenos. La locomotora cayó de una altura aproximada de nueve metros hacia la calle, matando a una mujer. Afortunadamente, ninguno de los pasajeros del tren resultó herido de gravedad, aunque los pasajeros del tren quedaron muy impresionados por el accidente. La historia del descarrilamiento del tren fue mencionada en el libro para niños *La invención de Hugo Cabret, de* Brian Selznick (2007), la cual fue llevada a la pantalla grande en la película *Hugo* (2011), que se hizo acreedora a cinco premios de la Academia en el 2012.

Los errores en los análisis químicos pocas veces son tan impresionantes como el mencionado, pero ejercen efectos igualmente graves, como se describe en este capítulo. Entre otras aplicaciones, los resultados analíticos a menudo se usan en el diagnóstico de enfermedades, en la evaluación de desechos tóxicos y contaminación, en el esclarecimiento de crímenes importantes y en el control de la calidad de productos industriales. Los errores en estos resultados pueden tener efectos graves en el ámbito personal y en el de la sociedad. Este capítulo considera los diversos tipos de errores encontrados en los análisis químicos y los métodos que podemos emplear para detectarlos.

Las mediciones siempre van acompañadas de errores e incertidumbre. Solo algunos de estos errores se deben a equivocaciones por parte del analista. Es mucho más común que dichos **errores** sean provocados por fallas durante la calibración y estandarización, o por variaciones e incertidumbres aleatorias en los resultados. Las incertidumbres y los errores, salvo los aleatorios, se pueden disminuir llevando a cabo calibraciones, estandarizaciones y análisis frecuentes de muestras conocidas. Sin embargo, los errores de medición son una parte inherente del mundo cuantificable en el que vivimos. Debido a lo anterior, es imposible llevar a cabo un análisis químico libre de errores e incertidumbres. Lo único que se puede hacer es minimizar los errores y estimar su tamaño con una eficiencia aceptable.[1] En este capítulo, así como en los dos siguientes, se explora la naturaleza de los errores experimentales y el efecto que tienen sobre el análisis químico.

El término **error** tiene dos significados ligeramente distintos. El primero se refiere a la diferencia que existe entre un valor medido y el valor "real" o "conocido"; el segundo se refiere a la incertidumbre estimada en una medición o experimento.

El efecto de los errores en los datos analíticos se ilustra en la **figura 5.1**, en la que se muestran los resultados para la determinación cuantitativa del hierro. Seis porciones iguales de una

[1]Desafortunadamente, en muchas ocasiones estas ideas no se entienden del todo. Por ejemplo, cuando el abogado defensor en el caso de O. J. Simpson, Robert Shapiro, preguntó cuál era la tasa de error en un análisis de sangre, la fiscal de distrito Marcia Clark respondió que los laboratorios estatales en los que se había llevado a cabo el análisis no tenían ningún porcentaje de error porque "no cometían errores". *San Francisco Chronicle*, 29 de junio de 1994, p. 4.

[2]Aunque es imposible saber con exactitud las concentraciones reales de una sustancia, en muchos casos es posible estar bastante seguros de su valor, cuando, por ejemplo, se obtienen a partir de un estándar o patrón de referencia de muy buena calidad.

disolución acuosa con una concentración "conocida" de 20.00 ppm de hierro(III) se analizaron exactamente de la misma manera.[2] Es importante notar que los resultados se encuentran en un intervalo definido por un valor bajo de 19.4 ppm y un valor alto de 20.3 ppm de hierro. El porcentaje, o **media**, $\bar{x}$, de los datos es de 19.78 ppm, el cual se redondea a 19.8 ppm (véase la sección 6D.1 para estudiar el redondeo de números y la convención sobre cifras significativas).

El símbolo **ppm** quiere decir partes por millón; esto significa que hay 20.00 partes de hierro(III) por cada millón de partes de disolución. Para una disolución acuosa, 20 ppm = 20 mg/dL.

Toda medición está bajo la influencia de un gran número de incertidumbres, las cuales se combinan para producir una dispersión en los resultados, como se muestra en la figura 5.1. Dado que es imposible eliminar por completo las incertidumbres de una medición, *los datos de dicha medición únicamente nos pueden dar un estimado del valor "real" o "verdadero"*. Sin embargo, con frecuencia se puede evaluar la magnitud probable del error en una medición. Así, es posible definir los límites entre los que se encuentra el valor real de una magnitud medida con un determinado nivel de probabilidad.

❮ Las incertidumbres durante la medición provocan que los resultados de las réplicas varíen.

Es de suma importancia estimar la confiabilidad de los datos experimentales cada vez que se obtienen resultados en el laboratorio, ya que *los datos de calidad desconocida carecen de valor*. Por otro lado, algunos resultados que parecen poco precisos pueden resultar muy valiosos si se conocen los límites de incertidumbre.

Desafortunadamente, no existe un método simple y de aplicación universal para determinar con absoluta certeza la confiabilidad de los datos de un análisis. A menudo, estimar la calidad de los resultados experimentales puede requerir la misma cantidad de esfuerzo que obtener los datos. La confiabilidad se puede evaluar de diferentes maneras. Se pueden realizar experimentos diseñados para hacer evidente la presencia de errores. Se pueden analizar disoluciones estándar de composición conocida y después comparar los resultados del análisis con dicha composición. Pasar unos minutos consultando referencias bibliográficas puede ser de gran utilidad. La calidad de los datos generalmente mejora cuando se calibran los equipos de medición. Finalmente, se pueden aplicar pruebas estadísticas a los datos. Ya que ninguna de las opciones anteriores es perfecta, se debe emitir por último *juicios* con respecto a la posible exactitud de los resultados. Estos juicios tienden a volverse más severos y menos optimistas a medida que se acumula experiencia. En la sección 8E.3 se discute más en profundidad la manera de asegurar la calidad de los métodos analíticos y las maneras de validar y reportar resultados.

Una de las primeras preguntas que se deben contestar antes de empezar un análisis es: "¿Cuál es el error máximo que se puede tolerar en el resultado?" La respuesta a esta pregunta determina tanto el método de elección como el tiempo requerido para completar el análisis. Por ejemplo, los experimentos para determinar si la concentración de mercurio en una muestra de agua de río excede un determinado valor se pueden hacer más rápido que aquellos que se necesitan para determinar la concentración específica de mercurio en dicha muestra de agua. Incrementar la exactitud de una determinación por un factor de diez puede requerir horas, días e incluso semanas de trabajo. *Nadie puede perder tiempo generando datos que son más confiables de lo requerido por el trabajo en cuestión.*

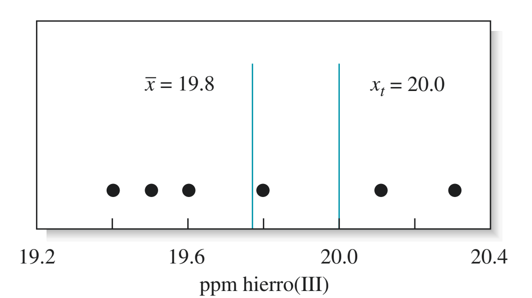


Figura 5.1 Resultados de seis determinaciones repetidas de hierro en muestras acuosas provenientes de una disolución estándar que contenía 20.00 ppm de Fe(III). El valor de la media de 19.78 se redondeó a 19.8 ppm (véase el ejemplo 5.1).

5A ALGUNOS CONCEPTOS IMPORTANTES

Las **réplicas** son muestras de aproximadamente el mismo tamaño que son sometidas a un procedimiento analítico *exactamente* de la misma manera.

A fin de aumentar la confiabilidad de los resultados de un procedimiento analítico y de obtener información sobre la variabilidad de los mismos, lo más común es someter de dos a cinco porciones (**réplicas**) de la muestra al procedimiento analítico completo. Dado que los resultados de un conjunto de mediciones son prácticamente idénticos (figura 5.1), generalmente se considera que el valor central del conjunto corresponde a la "mejor" estimación del valor real. Para justificar el esfuerzo extra requerido para analizar un conjunto de réplicas, se toman en cuenta dos factores. Primero, el valor central de un conjunto de resultados debe ser más confiable que cualquiera de los resultados individuales. Es común emplear la media o la mediana como el valor central para las mediciones de un conjunto de réplicas. Segundo, llevar a cabo un análisis sobre la variación de los datos permite estimar la incertidumbre asociada al valor central.

5A.1 La media y la mediana

La **media** de dos o más mediciones es su valor promedio.

La medida más utilizada para definir un valor central es la **media**, $\bar{x}$. La media, también llamada **media aritmética**, o **promedio**, se obtiene dividiendo la suma de las mediciones de las réplicas entre el número total de mediciones en el conjunto:

El símbolo $\sum x_i$ significa que se deben sumar los valores x_i de todas las réplicas.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N} \tag{5.1}$$

donde x_i representa los valores individuales que componen el conjunto de N mediciones de las réplicas.

La **mediana** es el valor central de un conjunto de datos que han sido acomodados en orden numérico. Es conveniente utilizar la mediana cuando un conjunto de resultados contiene un **dato atípico**: un dato significativamente diferente del resto de los datos del conjunto. Un dato atípico puede tener un efecto significativo cuando se calcula la media, pero no tiene efecto alguno sobre la mediana.

Cuando los datos se acomodan en orden creciente o decreciente, el resultado central corresponde a la **mediana**. Siempre hay un número igual de resultados mayores y menores que la mediana. Para un conjunto compuesto por un número impar de mediciones, se determina la mediana localizando el valor central después de ordenar los resultados. Para un conjunto compuesto por un número par de mediciones, la mediana se calcula promediando el par de resultados centrales, como se muestra en el ejemplo 5.1.

En casos ideales, la media y la mediana deben ser idénticas. Sin embargo, cuando el número de mediciones en un conjunto es pequeño, estos valores tienden a ser diferentes, como se muestra en el ejemplo 5.1.

EJEMPLO 5.1

Calcule la media y la mediana para los datos mostrados en la figura 5.1.

Solución

$$\text{media} = \bar{x} = \frac{19.4 + 19.5 + 19.6 + 19.8 + 20.1 + 20.3}{6} = 19.78 \approx 19.8 \text{ ppm Fe}$$

Dado que el conjunto contiene un número par de mediciones, la mediana se calcula promediando el par de mediciones centrales:

$$\text{mediana} = \frac{19.6 + 19.8}{2} = 19.7 \text{ ppm Fe}$$

5A.2 Precisión

La **precisión** es la repetibilidad entre los resultados de un conjunto de mediciones obtenidos exactamente de la misma manera.

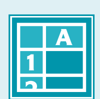
La **precisión** describe cuán reproducibles son las mediciones de un análisis; en otras palabras, describe cuánto se repite el resultado de dos o más mediciones cuando dichas mediciones han sido llevadas a cabo *exactamente de la misma manera*. Por lo general, para calcular de manera sencilla la precisión de una medición se debe repetir dicha medición en un conjunto de muestras réplica.

Existen tres términos ampliamente utilizados para describir la precisión de los datos en un conjunto de réplicas: la **desviación estándar**, la **varianza** y el **coeficiente de variación**, las cuales son una medida de cuánto se aleja un resultado individual x_i de la media, lo que se llama **desviación de la media** d_i.

$$d_i = |x_i - \bar{x}| \tag{5.2}$$

❮ Note que las desviaciones de la media se calculan sin importar el signo.

La relación que existe entre la desviación de la media y los tres términos de precisión se describe en la sección 6B.



Resumen de hoja de cálculo En el capítulo 2 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, la media y las desviaciones de la media se calculan con ayuda de Excel.

5A.3 Exactitud

La **exactitud** indica la cercanía que existe entre un valor medido y el valor real o aceptado; para expresar la exactitud, empleamos el *error*. En la **figura 5.2** se ejemplifica la diferencia entre exactitud y precisión. Note cómo la exactitud mide la concordancia que existe entre el resultado de una medición y su valor aceptado. La *precisión,* por otro lado, describe la concordancia que existe entre los resultados de varias mediciones hechas de la misma manera. Se puede determinar la precisión simplemente haciendo mediciones de las muestras réplica. La exactitud puede resultar más difícil de determinar dado que, generalmente, el valor esperado es desconocido. En lugar del valor esperado, se sugiere emplear un valor aceptado. La exactitud se mide ya sea en términos del error absoluto o del error relativo.

La **exactitud** es la cercanía que existe entre un valor medido y su valor verdadero o aceptado.

❮ El término "absoluto" tiene un significado distinto en este texto del que tiene en matemáticas. En matemáticas, el valor absoluto de un número real es su valor numérico *omitiendo su signo*. En este texto, el error absoluto representa la diferencia que existe *entre un resultado experimental y el valor aceptado, incluyendo su signo*.

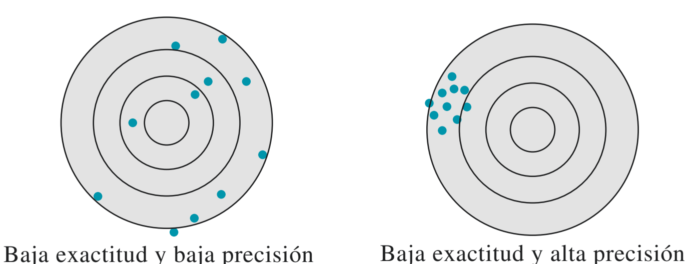
Error absoluto

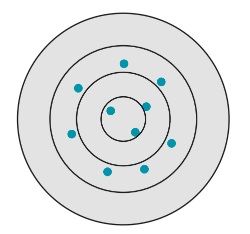
El **error absoluto** E en la medición de una magnitud x está dado por la ecuación

$$E = x_i - x_t \tag{5.3}$$

donde x_t es el valor real o el valor aceptado para dicha magnitud. Regresando a los datos mostrados en la figura 5.1, el error absoluto del resultado que se encuentra a la izquierda del valor real de 20 ppm es −0.2 ppm de Fe; el resultado de 20.1 ppm presenta un error de +0.1 ppm de Fe. Observe cómo siempre se conserva el signo cuando se representan los resultados

El **error absoluto** de una medición está dado por la diferencia entre el valor medido y el valor real. El signo del error absoluto indica si el valor medido está por encima o por debajo del valor real. Si el signo es negativo, significa que el valor medido está por debajo del valor real. Si el resultado es positivo, significa que el valor medido está por encima del valor real.







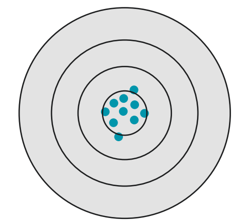


Figura 5.2 Representación gráfica de la exactitud y precisión que usa como ejemplo el patrón que forma un conjunto de dardos en una diana. Note que es posible tener resultados muy precisos (arriba a la derecha) con una media que no es exacta y una media exacta (abajo a la izquierda) con resultados poco precisos.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

del error. El signo negativo en el primer ejemplo muestra que los resultados experimentales son más pequeños que el valor aceptado, y el signo positivo en el segundo ejemplo muestra que los resultados experimentales son mayores que el valor aceptado.

Error relativo

El **error relativo** de una medición es igual al error absoluto dividido entre el valor real. El error relativo puede ser expresado en porcentaje, en partes por mil o partes por millón, dependiendo de la magnitud del resultado. Como se utiliza en este capítulo, el error relativo se refiere al error relativo absoluto. Los errores relativos aleatorios (incertidumbres relativas) se abordan en las secciones 6B y 8B.

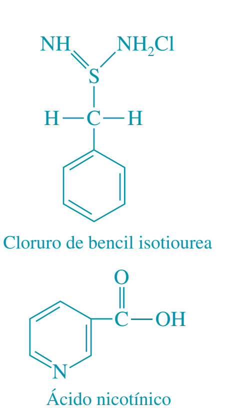
Generalmente, el **error relativo** es una cantidad mucho más útil que el error absoluto. El error relativo se expresa en porcentaje y se calcula con la siguiente ecuación

$$E_r = \frac{x_i - x_t}{x_t} \times 100\% \tag{5.4}$$

El error relativo también se expresa en partes por mil (ppt, *parts per thousand*). Por ejemplo, el error relativo para la media de los datos en la figura 5.1 es

$$E_r = \frac{19.8 - 20.0}{20.0} \times 100\% = -1\%, \text{ o } -10 \text{ ppt}$$

5A.4 Tipos de error en los datos experimentales



Cloruro de bencil isotiourea

Ácido nicotínico

Todas las células vivas poseen pequeñas cantidades de ácido nicotínico, llamado comúnmente *niacina*. La niacina es esencial para la nutrición de los mamíferos y se usa para prevenir y tratar la pelagra.

La precisión de una medición se determina con facilidad al comparar los datos de experimentos replicados cuidadosamente. Por desgracia, no es tan sencillo obtener un estimado de la exactitud de un análisis, ya que se debe conocer el valor real de la magnitud que se está midiendo, y dicho valor real es generalmente el que se quiere determinar mediante el análisis.

Los resultados pueden ser precisos sin ser exactos o pueden ser también exactos sin ser precisos. El peligro de suponer que un resultado preciso también es exacto se ejemplifica en la **figura 5.3**, la cual resume los resultados de la determinación de nitrógeno en dos compuestos puros. Los puntos representan los errores absolutos de los resultados del análisis de cada muestra por duplicado obtenidos por cuatro analistas. Es importante hacer notar que el analista 1 obtuvo una precisión así como una exactitud relativamente altas. El analista 2 obtuvo mala precisión, pero buena exactitud. Los resultados del analista 3 son muy comunes: la precisión es excelente, pero hay un error significativo en el promedio numérico de los datos. Ambos, tanto la precisión como la exactitud, son malos para los resultados del analista 4.

Las figuras 5.1 y 5.3 sugieren que un análisis químico puede ser afectado por al menos dos tipos de errores. El primero, llamado **error aleatorio** (o **indeterminado**), provoca que

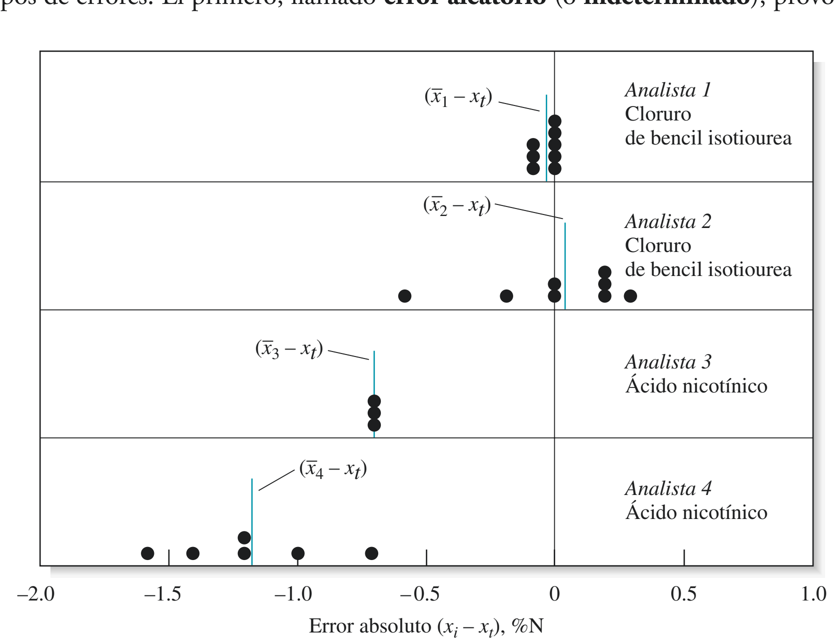


Figura 5.3 Error absoluto en la determinación micro-Kjedahl de nitrógeno. Cada punto representa el error asociado a una determinación individual. Cada línea vertical marcada $(\bar{x}_i - x_t)$ es la desviación promedio absoluta del conjunto con respecto al valor verdadero. (Datos tomados de C. O. Willits y C. L. Ogg, *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, **1949**, *32*, 561.)

los datos se distribuyan de manera más o menos simétrica alrededor de la media. Al referir la figura 5.3 se puede observar que la dispersión en los datos y, por lo tanto, el error aleatorio para los analistas 1 y 3 es significativamente menor que la dispersión en los datos para los analistas 2 y 4. En general, se puede decir que el error aleatorio en una medición está reflejado por su precisión. Los errores aleatorios se discuten en mayor detalle en el capítulo 6.

Un segundo tipo de error, llamado **error sistemático** (o **determinado**), provoca que la media en un conjunto de datos adquiera un valor diferente del valor aceptado. Por ejemplo, la media de los resultados en la figura 5.1 tiene un error sistemático de aproximadamente −0.2 ppm de Fe. Los resultados de los analistas 1 y 2 en la figura 5.3 presentan un error sistemático pequeño, mientras que los resultados de los analistas 3 y 4 muestran errores sistemáticos de entre −0.7 y −1.2% de nitrógeno. En general, un error sistemático en una serie de mediciones de las réplicas provoca que todos los resultados sean demasiado altos o demasiado bajos. Un ejemplo de error sistemático es la pérdida de un analito volátil mientras se calienta una muestra.

Los **errores aleatorios**, o **indeterminados**, afectan la precisión de una medición.

Los **errores sistemáticos**, o **determinados**, afectan la exactitud de los resultados.

Un tercer tipo de error es el **error bruto** (o **grueso**). Los errores brutos son diferentes de los indeterminados y de los determinados. Este tipo de errores ocurren ocasionalmente, por lo general son grandes, y pueden provocar que el resultado sea muy alto o muy bajo. Por lo común, son el producto de errores humanos. Por ejemplo, si una parte de precipitado se pierde antes de ser pesado, los resultados analíticos serían demasiado bajos. Tocar con los dedos un recipiente para pesar después de determinar su masa vacía puede provocar lecturas de masa más altas para el sólido que se pese en el recipiente contaminado. Los errores brutos provocan la aparición de **datos atípicos**, los cuales son aquellos que se observan muy diferentes del resto de los resultados en un conjunto de mediciones de las réplicas. No hay evidencia de errores brutos en las figuras 5.1 y 5.3. Si uno de los resultados mostrados en la figura 5.1 hubiera sido de 21.2 ppm Fe, este habría sido un dato atípico. Se pueden utilizar diferentes análisis estadísticos para determinar si un resultado es atípico (véase la sección 7D).

Un **dato atípico** es un resultado ocasional en las mediciones de las réplicas y que difiere significativamente de los otros resultados.

5B ERRORES SISTEMÁTICOS

Los errores sistemáticos tienen un valor definitivo, una causa asignable, y son de la misma magnitud para un conjunto de mediciones de las réplicas analizadas de la misma manera. Este tipo de errores llevan a **sesgos** en los resultados de medición. Observe que el sesgo afecta de la misma manera a todos los datos en un conjunto y que lleva un signo.

El **sesgo** mide el error sistemático asociado a un análisis. Si el sesgo provoca que los resultados sean bajos, tiene signo negativo; si provoca que los resultados sean altos, tiene signo positivo.

5B.1 Fuentes de errores sistemáticos

Hay tres tipos de errores sistemáticos:

- Los **errores instrumentales** son el resultado de un comportamiento instrumental no ideal, debido a calibraciones mal hechas o debidas al uso en condiciones inapropiadas de equipos e instrumentos.
- Los **errores de método** son el resultado del comportamiento físico o químico poco ideal de un sistema analítico.
- Los **errores personales** son el resultado de la falta de cuidado, la falta de atención o por limitaciones personales por parte del experimentador.

Errores instrumentales

Todos los aparatos de medición son fuentes potenciales de errores sistemáticos. Por ejemplo, las pipetas, buretas y matraces aforados (o volumétricos) pueden contener y entregar volúmenes un poco distintos de aquellos indicados por su graduación. Estas diferencias surgen de usar cristalería a una temperatura significativamente diferente de la temperatura de calibración, por distorsiones en las paredes de un contenedor debidas al calentamiento mientras se seca una muestra, por errores en la calibración original y por contaminantes en las superficies internas de los recipientes. La calibración elimina la mayoría de los errores sistemáticos de este tipo.

Los instrumentos electrónicos también están sujetos a errores sistemáticos; estos pueden surgir de diferentes fuentes. Por ejemplo, cuando el voltaje de una batería disminuye por el uso. También pueden ocurrir errores si los instrumentos no se calibran de manera frecuente o si se calibran en forma incorrecta. El experimentador puede utilizar un instrumento en condiciones en las que los errores son abundantes. Por ejemplo, un medidor de pH utilizado en medios fuertemente ácidos es propenso a presentar un error ácido, como se discute en el capítulo 21. Los cambios de temperatura pueden provocar variaciones en muchos componentes electrónicos, las cuales pueden llevar a errores. Algunos instrumentos son susceptibles al ruido inducido por las líneas de corriente alterna (CA); este ruido puede influir tanto a la precisión como a la exactitud de un análisis. En muchos casos, los errores de este tipo son detectables y corregibles.

Errores de método

Los errores sistemáticos de método son producidos generalmente por el comportamiento químico o físico poco ideal de los reactivos y reacciones sobre los que se basa un análisis. Este comportamiento no ideal ocurre por la lentitud de algunas reacciones, por reacciones incompletas, por la inestabilidad de algunas especies químicas, por la falta de especificidad de la mayoría de los reactivos y porque se llevan a cabo reacciones secundarias que interfieren en el proceso de medición. Como ejemplo, un error de método común durante los análisis volumétricos es el resultado de los pequeños excesos de reactivo que se requieren para provocar que un indicador cambie de color y ponga en evidencia el punto de equivalencia. La exactitud de dicho análisis, por lo tanto, está limitada por el mismo fenómeno que hace la valoración posible.

Otro ejemplo de error de método se ilustra en los datos de la figura 5.3, en la que los resultados de los analistas 3 y 4 presentan un sesgo negativo que se remonta a la naturaleza química de la muestra: el ácido nicotínico. El método analítico que se empleó involucra la descomposición de las muestras orgánicas en ácido sulfúrico concentrado y caliente, lo que convierte el nitrógeno en las muestras en sulfato de amonio. Comúnmente se agrega un catalizador, como el óxido de mercurio o una sal de selenio o cobre para acelerar la reacción. La cantidad de amonio en el sulfato de amonio se determina posteriormente en la etapa de medición. Algunos experimentos han mostrado que los compuestos que contienen un anillo de piridina, como el ácido nicotínico, (véase la fórmula estructural, página 86), se descomponen de manera incompleta por la acción del ácido sulfúrico. Con este tipo de compuestos, se utiliza sulfato de potasio para aumentar la temperatura de ebullición. Las muestras que contienen enlaces N—O o N—N deben ser pretratadas sometiéndolas a condiciones reductoras.[3] Sin estas precauciones, se obtienen resultados bajos en las mediciones. Es muy posible que los errores negativos, $(\bar{x}_3 - x_t)$ y $(\bar{x}_4 - x_t)$ en la figura 5.3 sean errores sistemáticos, provocados por la descomposición incompleta de las muestras.

De los tres tipos de errores sistemáticos que se pueden encontrar durante el análisis químico, los errores de método son los más difíciles de identificar y corregir.

Los errores inherentes a un método son por lo general difíciles de detectar y, por lo tanto, son considerados los errores sistemáticos más graves de los tres.

Errores personales

Muchas mediciones requieren juicios personales. Algunos ejemplos incluyen el estimar la posición de un puntero entre las divisiones de dos escalas, detectar el color de una disolución en el punto final de una valoración o determinar el nivel de un líquido con respecto a la graduación de una pipeta o bureta (véase la figura 6.5, página 116). Los juicios de este tipo provocan generalmente errores sistemáticos y unidireccionales. Por ejemplo, una persona puede leer un indicador de manera consistentemente alta, mientras que otra puede ser un tanto lenta activando un cronómetro. Más aún, una tercera persona puede ser menos sensible a los cambios de color; un analista que es insensible a los cambios de

El daltonismo es un buen ejemplo de limitación personal que puede provocar errores durante un análisis volumétrico. Un famoso químico analítico que era daltónico le pedía a su esposa que lo ayudara a detectar los cambios de color en los puntos finales de las valoraciones.

[3] J. A. Dean, *Manual de química analítica*, Nueva York, McGraw-Hill, 1995, sección 17, p. 17.4.

color tiende a utilizar un exceso de reactivo durante un análisis volumétrico. Los procedimientos analíticos siempre se deben ajustar para que las limitaciones físicas conocidas del analista provoquen errores despreciables. La automatización de los procedimientos analíticos pueden eliminar muchos de los errores de este tipo.

Una fuente universal de los errores personales es el *prejuicio*, o *sesgo*. La mayoría de nosotros, sin importar lo sinceros que seamos, tenemos una tendencia natural inconsciente a estimar las lecturas en una escala en una dirección que mejora la precisión de un conjunto de resultados. De manera alternativa, podemos tener nociones preconcebidas del valor real de la medición. Por lo tanto, se puede provocar de manera inconsciente que los resultados sean cercanos a este valor real. El sesgo numérico es otra fuente de error personal que varía considerablemente de persona a persona. El sesgo numérico encontrado más a menudo al estimar la posición de una aguja en una escala involucra una preferencia personal por los dígitos 0 y 5. También puede ocurrir que se favorezcan los dígitos pequeños sobre los grandes o que se prefieran los números pares sobre los nones. De nuevo, los instrumentos automatizados y computarizados pueden reducir este tipo de sesgos.

❮ Las pantallas digitales en los medidores de pH, balanzas de laboratorio y otros instrumentos electrónicos eliminan los sesgos numéricos, ya que no se requiere ningún juicio al momento de hacer la lectura. Sin embargo, muchos de estos aparatos producen resultados con más dígitos de los que son significativos. El redondeo de dígitos no significativos puede producir también sesgos (véase la sección 6D.1).

5B.2 El efecto de los errores sistemáticos sobre los resultados analíticos

Los errores sistemáticos pueden ser **constantes** o **proporcionales**. La magnitud de un error constante permanece esencialmente igual conforme la magnitud medida varía. Para los errores constantes, el error absoluto no varía con el tamaño de la muestra, pero el error relativo varía siempre que se cambia el tamaño de la muestra. Los errores proporcionales aumentan o disminuyen de acuerdo con el tamaño de la muestra que se toma para el análisis. Con los errores proporcionales, el error absoluto varía con el tamaño de la muestra, pero el error relativo se mantiene constante cuando se cambia el tamaño de la muestra.

Los **errores constantes** son independientes del tamaño de la muestra que está siendo analizada. Los **errores proporcionales** disminuyen o aumentan en proporción al tamaño de la muestra.

Errores constantes

El efecto de un error constante se hace mucho más grave conforme el tamaño de la magnitud medida se hace más pequeño. El efecto de las pérdidas por solubilidad en los resultados de un análisis gravimétrico, mostrados en el ejemplo 5.2, ejemplifica este comportamiento.

EJEMPLO 5.2

Suponga que 0.50 mg de precipitado se pierden como resultado de un lavado con 200 mL de un líquido de lavado. Si el precipitado pesa 500 mg, el error relativo debido a la pérdida por solubilidad es de $-(0.50/500) \times 100\% = -0.1\%$. La pérdida de la misma cantidad de precipitado cuando se tiene una muestra de 50 mg provoca un error relativo de -1.0%.

El exceso de reactivo que se necesita para producir color durante una valoración es otro ejemplo de error constante. Este volumen, generalmente pequeño, permanece igual sin importar el volumen de reactivo requerido para la valoración; de nuevo, el error relativo producido de esta manera se agrava conforme el volumen total se hace más pequeño. Una manera de reducir el efecto del error constante es aumentar el tamaño de la muestra hasta que el error sea aceptable.

Errores proporcionales

Una causa común de errores proporcionales es la presencia de interferencias o contaminantes en la muestra. Por ejemplo, un método ampliamente utilizado para la determinación de cobre se basa en la reacción del ion cobre(II) con yoduro de potasio para producir yodo (véanse las secciones 20B.2, 38H.3 y 38H.4). La cantidad de yodo se mide posteriormente y esta es proporcional a la cantidad de cobre. Si hay hierro(III) presente, también

libera yodo a partir del yoduro de potasio. A menos que se lleven a cabo los pasos necesarios para evitar esta interferencia, se obtienen resultados altos para el porcentaje de cobre, debido a que el yodo producido es una medida de la cantidad de cobre(II) y de hierro(III) en la muestra. La magnitud de este tipo de error es fija y refleja la *fracción* de hierro contaminante en la muestra, la cual es independiente del tamaño de la misma. Si se duplica el tamaño de la muestra, por ejemplo, la cantidad de yodo que se va a liberar tanto del cobre como del hierro contaminante también se duplicará. Por lo tanto, la magnitud del porcentaje de cobre reportado es independiente del tamaño de la muestra.

5B.3 Detección de errores sistemáticos instrumentales y de errores personales

Algunos errores sistemáticos instrumentales se pueden encontrar y corregir por medio de la calibración. Es importante llevar a cabo calibraciones periódicas de los equipos, ya que la respuesta de muchos instrumentos cambia con el tiempo como resultado de la corrosión, el maltrato o por componentes del equipo que se hacen obsoletos. Muchos errores sistemáticos de tipo instrumental involucran interferencias en las que una especie química presente en la muestra afecta la respuesta del analito. La calibración no compensa estos efectos. Para esto, se pueden emplear los métodos descritos en la sección 8D.3, en caso de que dichas interferencias estén presentes.

La mayoría de los errores personales se pueden minimizar llevando a cabo un trabajo cuidadoso y disciplinado de laboratorio. Es un buen hábito revisar de manera sistemática las lecturas de los instrumentos, las anotaciones en la libreta de trabajo y los cálculos. Los errores debidos a las limitaciones del experimentador se pueden evitar escogiendo de manera adecuada el método analítico o utilizando procedimientos automatizados.

Después de registrar una lectura en la libreta de laboratorio, muchos científicos hacen una segunda lectura y después la comparan con la que había sido registrada para asegurarse de que el registro es correcto.

5B.4 Detección de errores sistemáticos de método

El sesgo en un método analítico es especialmente difícil de detectar. Se pueden llevar a cabo uno o más de los siguientes pasos para reconocer y ajustarse a un error sistemático en un método analítico.

Análisis de muestras estándar

La mejor manera para estimar el sesgo de un método analítico es analizando **materiales de referencia certificados** (**MRC**), los cuales son materiales que contienen uno o más analitos de concentración conocida. Los materiales estándar de referencia se obtienen de distintas maneras.

Los **materiales estándar de referencia (MER)** son sustancias que venden instituciones como el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST), las cuales están acompañadas de la certificación de que contienen concentraciones específicas de uno o más analitos.

Los materiales estándar se pueden preparar por síntesis. En este proceso, cantidades cuidadosamente medidas de los componentes puros de un material se miden y mezclan de tal manera que se produce una mezcla homogénea cuya composición se conoce gracias a que se cuantificaron sus componentes. La composición de un material sintético estándar debe ser muy aproximada a la composición de las muestras que van a ser analizadas. Se debe tener mucho cuidado para asegurarse de que la concentración del analito se conoce de manera exacta. Desafortunadamente, un estándar sintético puede enmascarar interferencias inesperadas, por lo que la exactitud de las determinaciones no puede ser calculada. Por lo tanto, el método anterior es a menudo impráctico.

Los MER se pueden comprar de un gran número de fuentes, tanto gubernamentales como industriales. Por ejemplo, el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, por sus siglas en inglés) ofrece aproximadamente 1300 materiales estándar de referencia, los cuales incluyen rocas y minerales, mezclas de gases, vidrios, mezclas de hidrocarburos, polímeros, polvos urbanos, agua de lluvia y sedimentos de ríos.[4] La concentración de uno

[4]Véase U.S. *Department of Commerce*, *NIST Standard Reference Materials Catalog*, ed. 2011, NIST Special Publication 260, Washington, D.C.: U.S. Goverment Printing Office, 2011; consulte también http://www.nist.gov.

o más de los componentes de estos materiales se ha determinado en una de tres maneras: 1) por análisis utilizando un método previamente validado, 2) por análisis utilizando dos o más métodos de confianza independientes o 3) por análisis llevados a cabo por una red de laboratorios que son técnicamente competentes y que conocen muy bien el material que está siendo analizado. Muchas casas comerciales también ofrecen materiales certificados para estandarizar distintos métodos de análisis.[5]

Por lo general, los análisis de materiales estándar de referencia arrojan resultados que son distintos del valor aceptado. La labor del analista entonces es establecer si dichas diferencias se deben al sesgo o al error aleatorio. En la sección 7B.1 se presenta una prueba estadística que puede ayudar a resolver el problema anterior.



Materiales estándar de referencia del NIST.

Análisis independientes

Si no se cuenta con muestras estándar, un segundo método analítico independiente y confiable se puede utilizar en paralelo con el método que se está evaluando. El método independiente debe ser lo más diferente posible del método que se está probando. Esta práctica minimiza la posibilidad de que un factor común en la muestra tenga el mismo efecto en ambos métodos. De nuevo, una prueba estadística se debe utilizar para determinar si cualquier diferencia entre ambos métodos es resultado de errores aleatorios en los dos métodos o si se deben a un sesgo en el método que se está evaluando (véase la sección 7B.2).

❮ Si se usan MER, es difícil separar el sesgo del error aleatorio ordinario.

Determinaciones del blanco

Una **determinación del blanco** contiene los reactivos y disolventes que se utilizan en una determinación, pero carece de analito. Comúnmente, muchos de los componentes de una muestra se añaden para simular el ambiente del analito; esto se conoce como **matriz de la muestra**. En una determinación del blanco, se llevan a cabo todos los pasos del análisis en la muestra en blanco. Los resultados se aplican como corrección para las mediciones hechas en las muestras. Las determinaciones del blanco revelan errores debidos a contaminaciones de los reactivos o de los recipientes que se emplean en el análisis. Las determinaciones del blanco también se utilizan para corregir los datos de una valoración para el volumen de reactivo que provoca un cambio en el color del indicador.

Una disolución del **blanco** contiene el disolvente y todos los reactivos que se utilizan en un análisis. Cuando es posible, las determinaciones del blanco también pueden contener algunos componentes añadidos para simular la matriz de la muestra.

El término "**matriz**" se refiere al conjunto de todos los componentes de una muestra.

Variación del tamaño de la muestra

El ejemplo 5.2, en la página 89, demuestra la manera en la que, a medida que se aumenta el tamaño de una muestra, el efecto del error constante disminuye. Por lo tanto, los errores constantes se pueden detectar de manera simple cambiando el tamaño de la muestra.



Los métodos estadísticos son sumamente importantes no solo para la química, sino para todos los aspectos de nuestra vida diaria. Los periódicos, revistas, televisión e Internet nos bombardean con estadísticas confusas y muchas veces equivocadas. Vaya a **www.cengage.com/chemistry/skoog/fac9***, escoja el capítulo 5 y vaya a *Web Works* (Tarea en línea). Ahí encontrará un enlace a un sitio que contiene una presentación interesante de estadística para escritores. Utilice los enlaces disponibles para buscar las definiciones de media y mediana. Encontrará ejemplos interesantes de datos que aclaran la diferencia entre ambas medidas de tendencia central, muestran la utilidad de compararlas y señalan la importancia de utilizar la medida adecuada para un conjunto de datos particular. Para los nueve salarios que se muestran, ¿cuál es más alta: la media o la mediana? ¿Por qué son diferentes ambas medidas en este caso?

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

[5]Por ejemplo, en el área de las ciencias biológicas y clínicas véase Sigma-Aldrich Chemical Co., 3050 Spruce St., San Luis, MO 63103 o Bio-Rad Laboratories, 1000 Alfred Nobel Dr., Hercules, CA 94547.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

5.1 Explique la diferencia entre
*a) errores aleatorio y sistemático.
b) errores constante y proporcional.
*c) errores absoluto y relativo.
d) media y mediana.

***5.2** Sugiera dos fuentes de error sistemático y dos fuentes de error aleatorio en las mediciones del ancho de una mesa de tres metros, utilizando una regla de metal de un metro.

5.3 Nombre los tres tipos de errores sistemáticos.

***5.4** Describa al menos tres errores sistemáticos que podrían ocurrir al pesar un sólido en una balanza analítica.

***5.5** Describa al menos tres maneras en las que puede ocurrir un error sistemático mientras se utiliza una pipeta para transferir un volumen conocido de un líquido.

5.6 ¿Cómo se detectan los errores sistemáticos de método?

***5.7** ¿Qué tipo de errores sistemáticos se pueden encontrar al variar el tamaño de una muestra?

5.8 Un método de análisis arrojó que los resultados para las masas de oro eran 0.4 mg menores. Calcule el porcentaje de error relativo causado por este resultado cuando la masa de oro en la muestra es de
*a) 500 mg. b) 250 mg.
*c) 150 mg. d) 70 mg.

5.9 El método descrito en el problema 5.8 se va a utilizar para el análisis de menas de oro que resultaron tener 1.2% de oro. ¿Cuál es la masa mínima de muestra que se debe tomar si el error relativo resultante de una pérdida de 0.4 mg no debe ser excedido?
*a) −0.1% b) −0.4%
*c) −0.8% d) −1.1%

5.10 El cambio de color de un indicador químico requiere que se utilice 0.03 mL de exceso para la valoración. Calcule el porcentaje de error relativo si el volumen total de titulante utilizado es
*a) 50.00 mL. b) 10.0 mL.
*c) 25.0 mL. d) 30.0 mL.

5.11 Una pérdida de 0.4 mg de Zn ocurre durante el curso de un análisis para dicho elemento. Calcule el porcentaje de error relativo si la masa de Zn en la muestra es
*a) 30 mg. b) 150 mg.
*c) 300 mg. d) 500 mg.

5.12 Encuentre la media y la mediana para el siguiente conjunto de datos. Determine la desviación de la media para cada punto en el conjunto y encuentre la desviación media para cada conjunto. Utilice una hoja de cálculo si es conveniente.
*a) 0.0110 0.0104 0.0105
b) 24.53 24.68 24.77 24.81 24.73
*c) 188 190 184 197
d) 4.52×10^{-3} 4.47×10^{-3}
4.63×10^{-3} 4.48×10^{-3}
4.53×10^{-3} 4.58×10^{-3}
*e) 39.83 39.61 39.25 39.68
f) 850 862 849 869 865

5.13 **Desafío:** Richards y Willard determinaron la masa molar del litio y recolectaron los siguientes datos.[6]

Experimento	Masa molar, g/mol
1	6.9391
2	6.9407
3	6.9409
4	6.9399
5	6.9407
6	6.9391
7	6.9406

a) Encuentre la media de la masa molar determinada por estos analistas.
b) Encuentre la mediana de la masa molar.
c) Suponiendo que el valor actualmente aceptado para la masa molar del litio corresponde al valor verdadero, calcule los errores absoluto y relativo del valor medio determinado por Richards y Willard.
d) Encuentre en la bibliografía de química por lo menos tres valores para la masa molar de litio determinada desde 1910 y escríbalos de manera cronológica en una tabla o en una hoja de cálculo junto con los valores desde 1817 presentados en el recuadro de la página 10 del artículo de Richards y Willard. Construya una gráfica de masa molar contra año para ilustrar la manera en la que la masa molar de litio ha cambiado en los dos siglos pasados. Sugiera una posible razón(es) de por qué el valor cambió abruptamente desde 1830.
e) Los experimentos increíblemente detallados descritos por Richards y Willard sugieren que es poco probable que ocurran cambios en la masa molar de litio. Discuta esta aseveración de acuerdo con sus cálculos del inciso *c)*.
f) ¿Qué factores han llevado a cambios en la masa molar desde 1910?
g) ¿Cómo podría determinar la exactitud de una masa molar?

[6]T. W. Richards y H. H. Willard, *J. Am.Chem.Soc.*, **1910**, *32*, 4 DOI:10.1021/ja01919a002.

Errores aleatorios en el análisis químico

CAPÍTULO 6

La distribución de probabilidades que se aborda en este capítulo es fundamental para el uso de la estadística y, por lo tanto, para juzgar la confiabilidad de los datos y poder evaluar distintas hipótesis. El quincunce mostrado en la parte superior de la fotografía es un dispositivo mecánico que forma una distribución de probabilidad normal. Cada 10 minutos, caen 30,000 pelotas desde la parte central superior de la máquina, la cual contiene un patrón regular de estacas que desvían las pelotas aleatoriamente. Cada vez que una pelota contacta una de las estacas, tiene una probabilidad 50:50 de caer del lado derecho o del lado izquierdo. Después de que cada pelota pasa a través del arreglo de estacas, cae en un compartimento vertical de una vitrina transparente. La altura de la columna de pelotas en cada compartimento es proporcional a la probabilidad de una pelota de haber caído dentro de un compartimento. La curva que se muestra en la parte inferior de la fotografía traza la gráfica de distribución de probabilidad.



Los errores aleatorios están presentes en cada medición sin importar cuán cuidadoso sea el experimentador. En este capítulo, consideramos las fuentes de los errores aleatorios, la determinación de su magnitud y sus efectos sobre los resultados estimados del análisis químico. También discutiremos la convención de cifras significativas e ilustraremos su uso en el reporte de resultados analíticos.

6A NATURALEZA DE LOS ERRORES ALEATORIOS



Los errores aleatorios, o indeterminados, nunca son eliminados totalmente y suelen ser la mayor fuente de incertidumbre en una determinación. Los errores aleatorios son causados por las variables incontrolables que acompañan a cada medición. Por lo general, los principales contribuyentes de los errores aleatorios pueden ser identificados positivamente. Incluso si identificáramos las fuentes de errores aleatorios, sería imposible medirlos, debido a que la mayoría de ellos son tan pequeños que no pueden ser detectados individualmente. El efecto acumulado de las incertidumbres individuales, sin embargo, causa que las réplicas fluctúen aleatoriamente alrededor de la media del conjunto. Por ejemplo, la dispersión de los datos en las figuras 5.1 y 5.3 es un resultado directo de la acumulación de pequeñas incertidumbres. Graficamos nuevamente los datos de cantidad de nitrógeno obtenidos por el método de Kjeldahl de la figura 5.3 como una gráfica tridimensional en la **figura 6.1**, para revelar con mayor claridad la precisión y exactitud de cada analista. Observe que el error aleatorio en los resultados de los analistas 2 y 4 es mucho mayor que el observado en los resultados de los analistas 1 y 3. Los resultados del analista 3 muestran una precisión excepcional pero una deficiente exactitud. Los resultados del analista 1 muestran una excelente precisión y una buena exactitud.

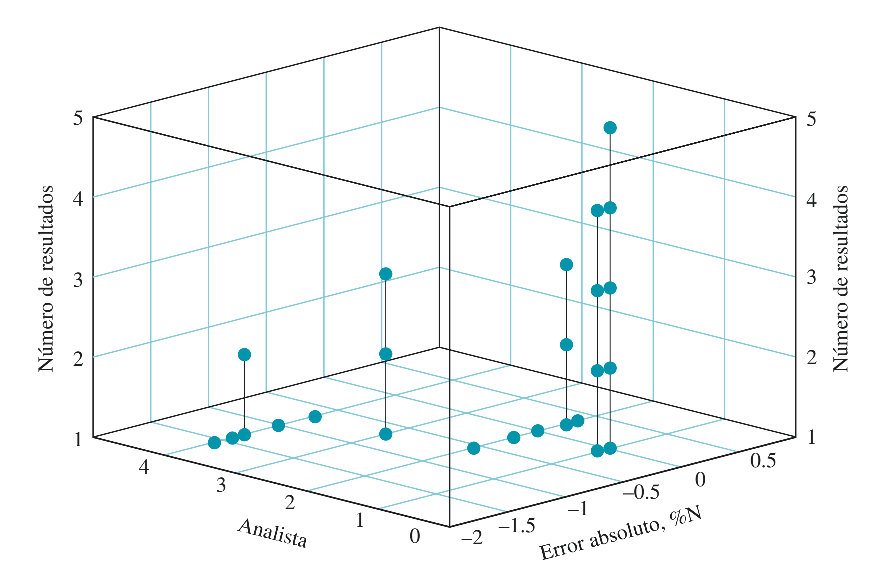


Figura 6.1 Gráfica tridimensional mostrando el error absoluto de las determinaciones de nitrógeno por el método de Kjeldahl realizadas por cuatro analistas distintos. Observe que los resultados del analista 1 son precisos y exactos. Los resultados del analista 3 son precisos, pero el error absoluto es grande. Los resultados de los analistas 2 y 4 son imprecisos e inexactos.

6A.1 Fuentes de errores aleatorios

Podemos obtener una idea cualitativa de la manera en la cual las incertidumbres indetectables producen un error aleatorio detectable de la siguiente forma. Imagine una situación en la cual cuatro pequeños errores aleatorios se combinan para provocar un error general. Consideraremos que cada error tiene una probabilidad igual de ocurrir y que cada uno puede causar que el resultado final sea alto o bajo para una cantidad fija de $\pm U$.

La **tabla 6.1** muestra todas las formas posibles en las que los cuatro errores se pueden combinar para causar las desviaciones indicadas del valor de la media. Observe que solo una combinación provoca una desviación de $+4\ U$, cuatro combinaciones causan una

TABLA 6.1

Posibles combinaciones de cuatro incertidumbres de igual magnitud

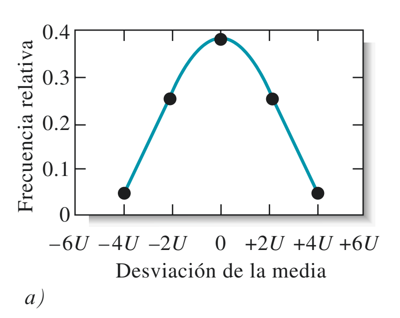
Combinaciones de incertidumbres	Magnitud del error aleatorio	Número de combinaciones	Frecuencia relativa
$+U_1+U_2+U_3+U_4$	$+4U$	1	1/16 = 0.0625
$-U_1+U_2+U_3+U_4$			
$+U_1-U_2+U_3+U_4$			
$+U_1+U_2-U_3+U_4$	$+2U$	4	4/16 = 0.250
$+U_1+U_2+U_3-U_4$			
$-U_1-U_2+U_3+U_4$			
$+U_1+U_2-U_3-U_4$			
$+U_1-U_2+U_3-U_4$			
$-U_1+U_2-U_3+U_4$	0	6	6/16 = 0.375
$-U_1+U_2+U_3-U_4$			
$+U_1-U_2-U_3+U_4$			
$+U_1-U_2-U_3-U_4$			
$-U_1+U_2-U_3-U_4$			
$-U_1-U_2+U_3-U_4$	$-2U$	4	4/16 = 0.250
$-U_1-U_2-U_3+U_4$			
$-U_1-U_2-U_3-U_4$	$-4U$	1	1/16 = 0.0625

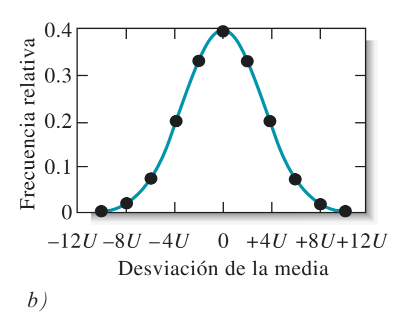
desviación de +2 *U* y seis causan una desviación de 0 *U*. Los errores negativos tienen la misma relación. Esta proporción de 1:4:6:4:1 es una medida de la probabilidad para que ocurra una desviación de cada magnitud. Si realizamos una cantidad suficientemente grande de mediciones, podemos esperar una distribución de frecuencia como la mostrada en la **figura 6.2*a***. Observe que el eje *y* en la gráfica es la frecuencia relativa de la ocurrencia de cinco posibles combinaciones.

En nuestro ejemplo, todas las incertidumbres tienen la misma magnitud. Esta restricción no es necesaria para derivar la ecuación de una curva de Gauss.

La **figura 6.2*b*** muestra la distribución teórica para diez incertidumbres de la misma magnitud. De nuevo observamos que la ocurrencia mayor de las frecuencias es la desviación cero de la media. En el otro extremo, una desviación máxima de 10 *U* ocurre solo una vez en 500 resultados.

Cuando el mismo procedimiento se aplica a un gran número de errores individuales, resulta una curva en forma de campana como la que se muestra en la **figura 6.2*c***. Este tipo de gráfica se conoce como **curva de Gauss** o **curva normal**.





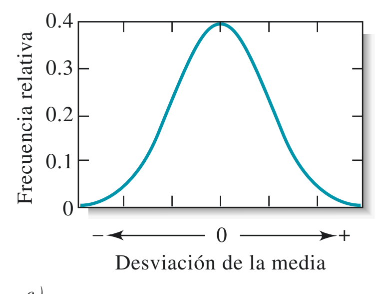


Figura 6.2 Distribución de frecuencias de mediciones que contienen *a)* cuatro incertidumbres aleatorias, *b)* diez incertidumbres aleatorias y *c)* un gran número de incertidumbres aleatorias.

6A.2 Distribución de los resultados experimentales

A partir de la experiencia con varias determinaciones, encontramos que la distribución de las réplicas de datos de la mayoría de los experimentos analíticos cuantitativos tiende a una curva de Gauss como la que se muestra en la figura 6.2*c*. Como ejemplo, considere los datos contenidos en la hoja de cálculo de la **tabla 6.2** para la calibración de una pipeta de 10 mL.[1] En este experimento se pesa un pequeño matraz con su respectiva tapa. Se transfieren diez mililitros de agua al matraz con la pipeta y se tapa el matraz. Éste, la tapa y el agua se pesan una vez más. Se mide también la temperatura del agua para determinar su densidad. La masa del agua se calcula al obtener la diferencia entre las dos masas cuantificadas. La masa del agua dividida entre su densidad es el volumen transferido por la pipeta. El experimento se repite 50 veces.

Los datos en la tabla 6.2 son típicos de aquellos obtenidos por un trabajador experimentado que pesa con una incertidumbre en el intervalo de un miligramo (el cual corresponde a 0.001 mL) en una balanza de plato superior y que es cuidadoso para evitar el error sistemático. Aun así, los resultados varían desde un valor inferior de 9.969 hasta un valor superior de 9.994. Este **rango** de 0.025 mL es el resultado directo de la acumulación de todas las incertidumbres experimentales.

La información contenida en la tabla 6.2 es más fácil de visualizar cuando los datos se organizan en grupos de distribución de frecuencias, como en la **tabla 6.3**. En esta etapa, contamos y tabulamos el número de datos que se agrupan en series de intervalos adyacentes de 0.003 mL y calculamos el porcentaje de mediciones en cada intervalo. Observe que 26% de los resultados ocurre en el intervalo de volumen de 9.981 a 9.983 mL. Este es el grupo que contiene el valor de la media y mediana de 9.982 mL. Observe que más de la mitad de los resultados se encuentra entre ±0.004 mL de esta media.

La distribución de frecuencias de los datos en la tabla 6.3 han sido representados en una gráfica de barras, o **histograma**, identificado por la letra *A* en la **figura 6.3**. Podemos imaginar que conforme el número de mediciones aumenta, el histograma se aproxima a la forma de una curva continua mostrada en la gráfica *B* de la figura 6.3. Esta gráfica muestra una curva de Gauss, o curva normal, la cual aplica para un conjunto infinito de datos. La curva de Gauss tiene la misma media (9.982 mL), misma precisión y misma área bajo la curva que el histograma.

El **rango** en un conjunto de réplicas de mediciones es la diferencia entre el resultado mayor y el menor.

Un **histograma** es una gráfica de barras como la que se muestra en la gráfica *A* de la figura 6.3.

Las variaciones entre las réplicas de mediciones, como aquellas en la tabla 6.2, son el resultado de pequeños, pero numerosos errores aleatorios indetectables, causados por

[1]Véase la sección 38A.4 para más detalles sobre un experimento de calibración de una pipeta.

TABLA 6.2[†]

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Datos replicados para la calibración de una pipeta de 10 mL*							
2	**Experimento**	**Volumen, mL**		**Experimento**	**Volumen, mL**		**Experimento**	**Volumen, mL**
3	1	9.988		18	9.975		35	9.976
4	2	9.973		19	9.980		36	9.990
5	3	9.986		20	9.994		37	9.988
6	4	9.980		21	9.992		38	9.971
7	5	9.975		22	9.984		39	9.986
8	6	9.982		23	9.981		40	9.978
9	7	9.986		24	9.987		41	9.986
10	8	9.982		25	9.978		42	9.982
11	9	9.981		26	9.983		43	9.977
12	10	9.990		27	9.982		44	9.977
13	11	9.980		28	9.991		45	9.986
14	12	9.989		29	9.981		46	9.978
15	13	9.978		30	9.969		47	9.983
16	14	9.971		31	9.985		48	9.980
17	15	9.982		32	9.977		49	9.984
18	16	9.983		33	9.976		50	9.979
19	17	9.988		34	9.983			
20	*Datos enlistados en el orden en que fueron obtenidos							
21	Media	9.982		Máximo	9.994			
22	Mediana	9.982		Mínimo	9.969			
23	Desv. Est.	0.0066		Rango	0.025			

[†]Para cálculos en Excel de las cantidades estadísticas enlistadas al final de la tabla 6.2, véase S. R. Crouch y F. J. Holler, *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, Belmont, CA: Brooks/Cole, 2014, capítulo.2.

La **curva de Gauss**, o **curva normal**, muestra la distribución simétrica de los datos alrededor de una media de un conjunto infinito de datos como la de la figura 6.2*c*.

variables incontrolables del experimento. Dichos errores tienden a cancelarse uno a otro y, por lo tanto, tienen un efecto mínimo sobre el valor de la media. Sin embargo, en ocasiones pueden ocurrir en la misma dirección y producir un error neto significativo, positivo o negativo.

Algunas fuentes de incertidumbre aleatorias en la calibración de una pipeta son: 1) decisiones basadas en observaciones visuales, como el nivel del agua con respecto a la marca de la pipeta y nivel de mercurio en un termómetro; 2) variaciones en el tiempo de drenado y ángulo de la pipeta mientras es drenada; 3) fluctuaciones en la temperatura, las

TABLA 6.3

Distribución de frecuencias de los datos de la tabla 6.2

Intervalo de volumen, mL	Número en el intervalo	% en el intervalo
9.969 a 9.971	3	6
9.972 a 9.974	1	2
9.975 a 9.977	7	14
9.978 a 9.980	9	18
9.981 a 9.983	13	26
9.984 a 9.986	7	14
9.987 a 9.989	5	10
9.990 a 9.992	4	8
9.993 a 9.995	1	2
	Total = 50	Total = 100%

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

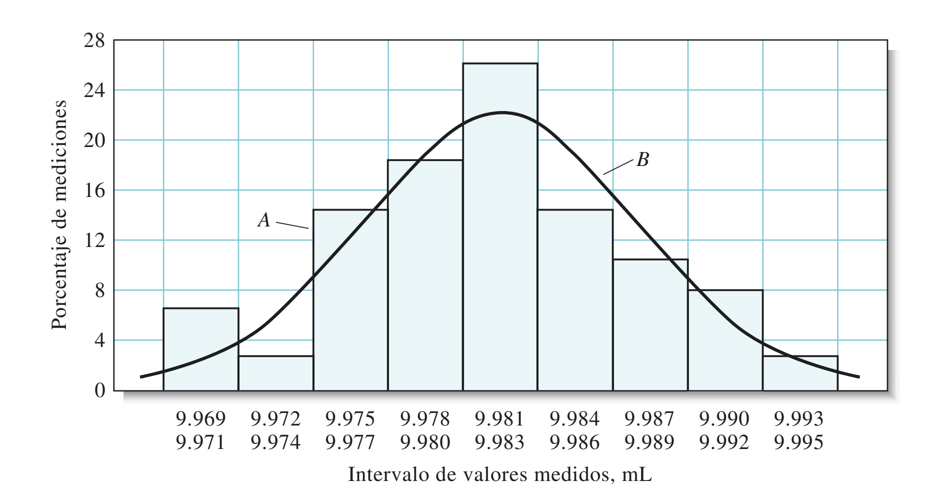


Figura 6.3 Histograma (*A*) mostrando la distribución de los 50 resultados de la tabla 6.3 y una curva de Gauss (*B*) de los datos que tienen la misma media y desviación estándar que los datos del histograma.

cuales afectan el volumen de la pipeta, viscosidad del líquido y desempeño de la balanza y 4) vibraciones y corrientes de aire que causan variaciones en las lecturas de la balanza. Sin duda, hay muchas otras fuentes de incertidumbre aleatoria en este método de calibración que no hemos mencionado. Incluso el simple proceso de calibrar una pipeta es afectado por muchas pequeñas variables incontrolables. La influencia acumulada de estas variables es responsable de la dispersión observada de los resultados alrededor de la media.

La distribución normal de los datos que es el resultado de un gran número de experimentos es ilustrada en el artículo 6.1.

ARTÍCULO 6.1

Monedas al aire: una actividad que ilustra una distribución normal

Si lanza una moneda al aire en 10 ocasiones, ¿cuántas caras obtendrá? Inténtelo y registre sus resultados. Repita el experimento. ¿Obtiene los mismos resultados? Pida a sus amigos y compañeros de clase que realicen el mismo experimento y tabulen los resultados. La tabla que se muestra abajo contiene los resultados obtenidos por estudiantes de varias clases de química analítica en un periodo de 18 años.

Número de caras	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Frecuencia	1	1	22	42	102	104	92	48	22	7	1

Añada sus resultados a los de la tabla y grafique un histograma similar al mostrado en la figura 6A.1. Encuentre la media y la desviación estándar (véase la sección 6B.3) de sus resultados y compárelos con los valores de la gráfica. La curva en la figura es una curva normal para un número infinito de ensayos con la misma media y desviación estándar que el conjunto de datos. Observe que la media de 5.06 es muy cercana al valor de 5 que pediríamos con base en las leyes de la probabilidad. Conforme el número de pruebas aumenta, el histograma se aproxima más a la forma de la curva normal y la media se aproxima a cinco.

(continúa)

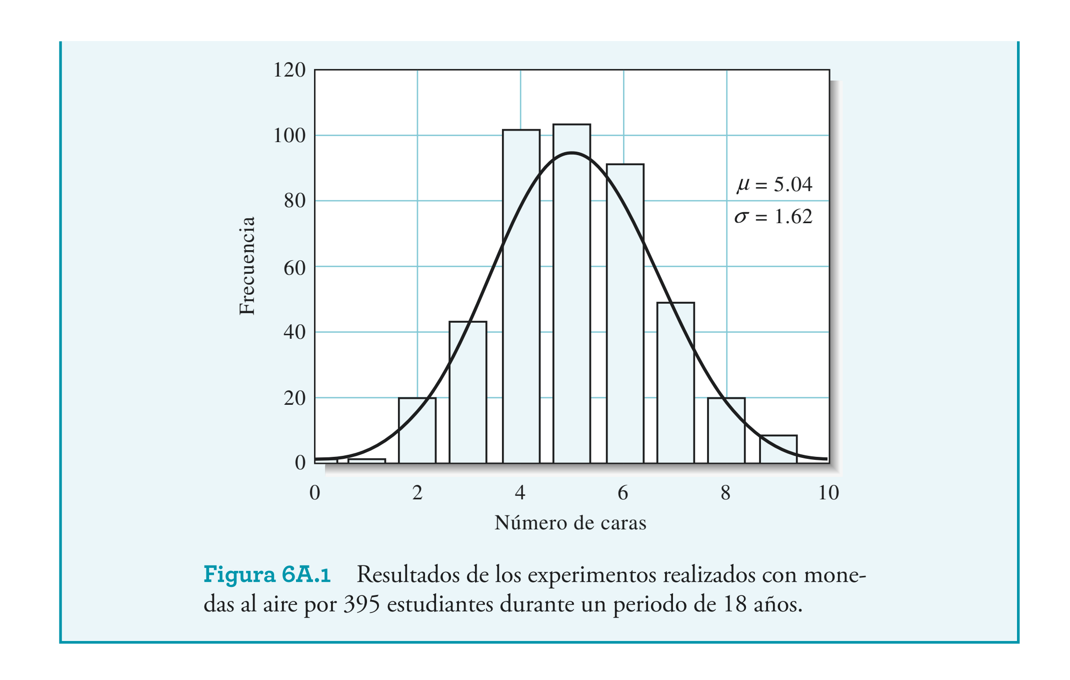


Figura 6A.1 Resultados de los experimentos realizados con monedas al aire por 395 estudiantes durante un periodo de 18 años.

6B TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS ERRORES ALEATORIOS

El análisis estadístico revela la información que está contenida en un conjunto de datos. Los tratamientos estadísticos *no crean ninguna información nueva*. Los métodos estadísticos nos permiten categorizar y caracterizar los datos en diferentes formas y realizar decisiones objetivas e inteligentes sobre su calidad e interpretación.

Podemos utilizar los métodos estadísticos para evaluar los errores aleatorios discutidos en la sección anterior. En general, el análisis estadístico se basa sobre el supuesto de que los errores aleatorios en los resultados analíticos siguen una distribución gaussiana, o normal, como la que se ilustra en la figura 6.2*c*, por la curva *B* de la figura 6.3 o por la curva de la figura 6A.1. Los datos analíticos pueden seguir otro tipo de distribución diferente de la gaussiana. Por ejemplo, los experimentos en los cuales se obtiene un resultado exitoso o uno fallido producen datos que siguen una distribución binomial. Los experimentos con radiación o aquellos en los cuales se cuentan fotones producen resultados que siguen una distribución de Poisson. Sin embargo, frecuentemente utilizamos una distribución gaussiana para aproximar este tipo de distribuciones. La aproximación mejora conforme más experimentos se realicen. Como regla general, si tenemos más de 30 resultados y los datos no están claramente sesgados, podemos utilizar con certeza una distribución gaussiana. Por lo tanto, basamos esta exposición sobre errores aleatorios distribuidos de manera normal.

6B.1 Muestras y poblaciones

Una **población** es la colección de todas las mediciones de interés para el experimentador, mientras que una **muestra** es un subconjunto de mediciones seleccionadas a partir de la población.

Normalmente, en un estudio científico inferimos la información sobre una **población** u **universo** a partir de observaciones realizadas sobre un subconjunto o **muestra**. La población es la colección de todas las mediciones de interés y debe ser definida cuidadosamente por el experimentador. En algunos casos la población es finita y real, mientras que en otros la población es hipotética o de naturaleza conceptual.

Como un ejemplo de una población real, considere la línea de producción de multivitamínicos que elabora cientos de miles de tabletas. Aunque la población es finita, no tenemos ni el tiempo ni los recursos para analizar todas las tabletas con propósitos de control de la calidad. Por lo tanto, seleccionamos una muestra de tabletas para el análisis de acuerdo con los principios de muestreo estadístico (véase la sección 8B). Después inferimos las características de la población con base en dicha muestra.

En muchos de estos casos que encontramos en química analítica, la población es conceptual. Considere, por ejemplo, la determinación del contenido de calcio en el suministro

de agua de una comunidad con el objetivo de determinar la dureza del agua. En este ejemplo la población es el inmenso, casi infinito, número de mediciones que podríamos realizar si analizáramos todo el suministro de agua. De manera similar, al determinar la cantidad de glucosa en la sangre de un paciente, podríamos, hipotéticamente, realizar un número en extremo grande de mediciones si utilizáramos todo el volumen de sangre del paciente. El subconjunto de la población analizado en ambos casos es la muestra. Nuevamente inferimos las características de la población a partir de aquellas obtenidas a partir de la muestra. Por lo tanto, es muy importante definir la población que será caracterizada.

Las leyes de la estadística han sido derivadas para poblaciones, pero pueden ser utilizadas para muestras después de algunas modificaciones adecuadas. Dichas modificaciones son necesarias para muestras pequeñas porque unos cuantos datos pueden no representar a la población entera. En la siguiente exposición describiremos primero la estadística gaussiana de las poblaciones. Posteriormente mostraremos cómo estas relaciones pueden modificarse y aplicarse a pequeñas muestras de datos.

No confunda la **muestra estadística** con la **muestra analítica**. Considere cuatro muestras de agua obtenidas del mismo suministro de agua y analizadas en el laboratorio para determinar su contenido de calcio. Las cuatro muestras analíticas resultan en cuatro mediciones seleccionadas a partir de la población. Pero juntas son una sola muestra estadística. Esta es una duplicación desafortunada del término *muestra*.

6B.2 Propiedades de las curvas de Gauss

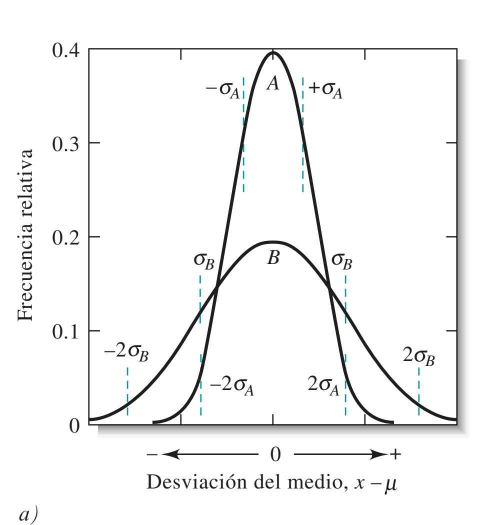
La **figura 6.4*a*** muestra dos curvas de Gauss en las cuales graficamos la frecuencia relativa y de varias desviaciones de la media con respecto al valor de la desviación de la media. Como se muestra al margen, las curvas de este tipo pueden ser descritas por una ecuación que contiene solo dos parámetros la **media poblacional** μ y la **desviación estándar de la población** σ. El término **parámetro** se refiere a las cantidades como la μ y la σ que definen una población o una distribución. Los valores tipo x son las **variables**. El término **dato estadístico** se refiere a un estimado de un parámetro que es obtenido a partir de una muestra de datos, como se ilustrará más adelante. La media muestral y la desviación estándar de la muestra son ejemplos de datos estadísticos que estiman los parámetros μ y σ, respectivamente.

La ecuación de una curva de Gauss tiene la forma

$$y = \frac{e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}}$$

La media poblacional μ y la media muestral $\bar{x}$

Los científicos encuentran útil distinguir entre la **media muestral** y la **media poblacional**. La media muestral $\bar{x}$ es el porcentaje aritmético de una muestra limitada extraída de una población estadística. La media muestral se define como la suma de los valores



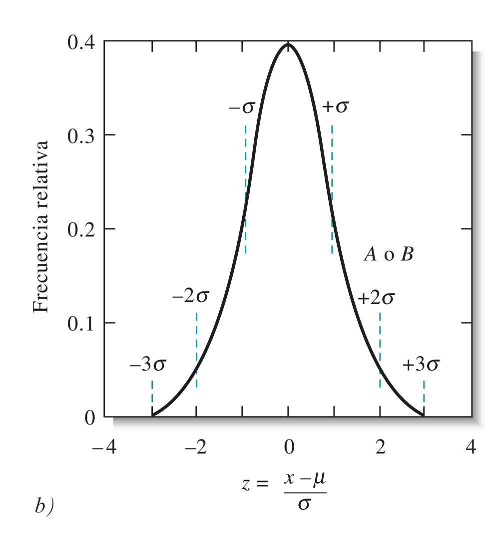
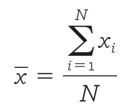


Figura 6.4 Curvas normales de error. La desviación estándar para la curva B es el doble de la desviación de la curva A, es decir, $\sigma_B = 2\sigma$A. En *a)* las abscisas representan la desviación de la media ($x - \mu$) en las unidades de medición. En *b)* las abscisas son la desviación de la media en unidades de σ. Para esta gráfica, las dos curvas A y B son idénticas.

La media de la muestra $\bar{x}$ se encuentra a partir de

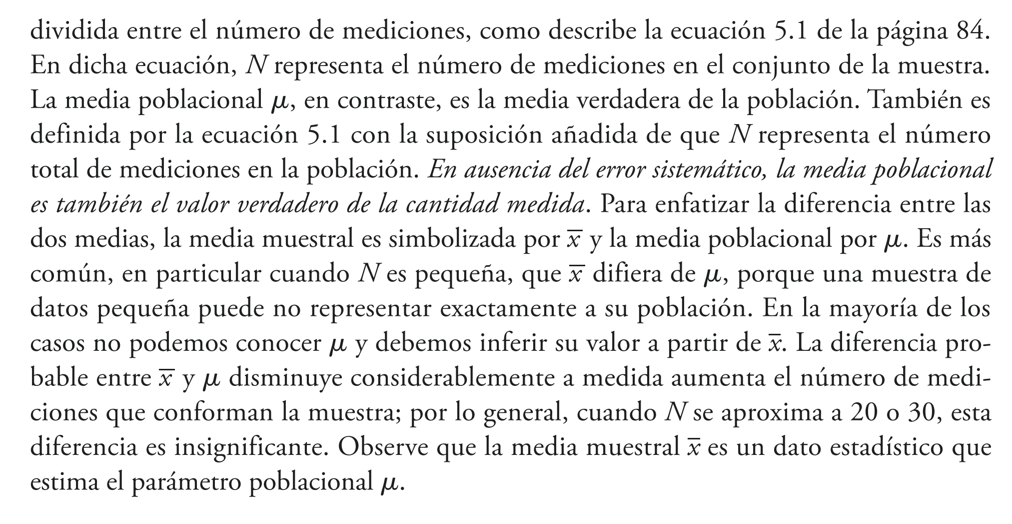


$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N}$$

donde N es el número de mediciones en el conjunto de la muestra. La misma ecuación se utiliza para calcular la media poblacional μ

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N}$$

donde N es ahora el número total de mediciones en la población.



dividida entre el número de mediciones, como describe la ecuación 5.1 de la página 84. En dicha ecuación, N representa el número de mediciones en el conjunto de la muestra. La media poblacional μ, en contraste, es la media verdadera de la población. También es definida por la ecuación 5.1 con la suposición añadida de que N representa el número total de mediciones en la población. *En ausencia del error sistemático, la media poblacional es también el valor verdadero de la cantidad medida*. Para enfatizar la diferencia entre las dos medias, la media muestral es simbolizada por $\bar{x}$ y la media poblacional por μ. Es más común, en particular cuando N es pequeña, que $\bar{x}$ difiera de μ, porque una muestra de datos pequeña puede no representar exactamente a su población. En la mayoría de los casos no podemos conocer μ y debemos inferir su valor a partir de $\bar{x}$. La diferencia probable entre $\bar{x}$ y μ disminuye considerablemente a medida aumenta el número de mediciones que conforman la muestra; por lo general, cuando N se aproxima a 20 o 30, esta diferencia es insignificante. Observe que la media muestral $\bar{x}$ es un dato estadístico que estima el parámetro poblacional μ.

En ausencia de error sistemático, la media poblacional μ es el valor verdadero de la cantidad medida.

Desviación estándar poblacional σ

La **desviación estándar poblacional** σ, la cual es una medida de la *precisión* de la población, está definida por la ecuación

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (x_i - \mu)^2}{N}} \qquad (6.1)$$

La cantidad $(x_i - \mu)$ en la ecuación 6.1 es la desviación del valor del dato x_i de la media μ de una población; compare con la ecuación 6.4, la cual es para los datos de una muestra.

donde N es el número de datos que conforman la población.

Las dos curvas en la figura 6.4*a* corresponden a dos poblaciones de datos que difieren en sus desviaciones estándar. La desviación estándar del conjunto de datos, que produce una curva B más ancha, pero de menor altura, es el doble de la desviación de la curva A. La amplitud de estas dos curvas es la medida de la precisión de los dos conjuntos de datos. Por lo tanto, la precisión del conjunto de datos indica que la curva A es dos veces mejor que el conjunto de datos representado por la curva B.

La **figura 6.4*b*** muestra otro tipo de curva normal de error en la cual el eje x es ahora una nueva variable z, la cual es definida como

$$z = \frac{(x - \mu)}{\sigma} \qquad (6.2)$$

La cantidad z representa la desviación de un resultado de la media poblacional relativa con la desviación estándar. Por lo general, se indica como una variable en las tablas estadísticas porque es una cantidad adimensional.

Observe que z es la desviación relativa de un dato con respecto a la media, es decir, la desviación relativa a la desviación estándar. Por lo tanto, cuando $x - \mu = \sigma$, z es igual a uno; cuando $x - \mu = 2\sigma$, z es igual a dos; y así sucesivamente. Puesto que z es la desviación de la media relativa a la desviación estándar, una gráfica de la frecuencia relativa contra z produce una curva de Gauss que describe todas las poblaciones de datos independientemente de la desviación estándar. Por lo tanto, la figura 6.4*b* es la curva normal para ambos conjuntos de datos utilizados para graficar las curvas A y B de la figura 6.4*a*.

La ecuación de la curva de Gauss es

$$y = \frac{e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} = \frac{e^{-z^2/2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \qquad (6.3)$$

Como se muestra en la expresión de la curva de Gauss, el cuadrado de la desviación estándar σ^2 también es importante. Esta cantidad es conocida como **varianza** (véase la sección 6B.5).

Una curva normal de error tiene varias propiedades generales: *a)* la media se encuentra en el punto central de máxima frecuencia, *b)* existe una distribución simétrica de desviaciones positivas y negativas alrededor del valor máximo y *c)* existe un decrecimiento exponencial en la frecuencia conforme aumenta la magnitud de las desviaciones. Por lo tanto, los errores menores son más comunes que los mayores.

Áreas bajo una curva de Gauss

El artículo 6.2 muestra que, independientemente de su amplitud, 68.3% del área bajo una curva de Gauss de una población yace dentro de una desviación estándar ($\pm 1\sigma$) de la media μ. Por lo tanto, aproximadamente 68.3% de los resultados que conforman a la población se encontrarán entre estas fronteras. Por consiguiente, aproximadamente 95.4% de todos los datos se encuentran entre $\pm 2\sigma$ de la media y 99.7% entre $\pm 3\sigma$. Las líneas verticales punteadas en la figura 6.4 muestran las áreas limitadas por $\pm 1\sigma$, $\pm 2\sigma$ y $\pm 3\sigma$.

Debido a estas relaciones de área, la desviación estándar de una población estadística es una herramienta predictiva muy útil. Por ejemplo, podemos decir que la probabilidad de que la incertidumbre aleatoria de cualquier medición no sea mayor a $\pm 1\sigma$ es de 68.3 en 100. De manera similar, la probabilidad de que el error sea menor a $\pm 2\sigma$ es de 95.4 en 100, y así sucesivamente. El cálculo de áreas bajo la curva de Gauss se describe en el artículo 6.2.

ARTÍCULO 6.2

Determinación del área bajo la curva de Gauss

Frecuentemente nos referimos al área bajo la curva. En el contexto de estadística, es importante saber determinar el área bajo la curva de Gauss dentro de límites definidos. El área bajo la curva entre un par de límites define la probabilidad de un valor medido de ser encontrado en dichos límites. Surge entonces una pregunta práctica: ¿cómo determinamos el área bajo la curva? La ecuación 6.3 describe la curva de Gauss en términos de la media poblacional μ y de la desviación estándar σ de la variable z. Supongamos que queremos conocer el área bajo la curva entre -1σ y $+1\sigma$ de la media. En otras palabras, queremos conocer el área entre $\mu - \sigma$ y $\mu + \sigma$.

Podemos realizar esta operación utilizando el cálculo porque la integración de una ecuación determina el área bajo la curva descrita por la ecuación misma. En este caso, deseamos encontrar la integral definida en el intervalo $-\sigma$ a $+\sigma$.

$$\text{área} = \int_{-\sigma}^{\sigma} \frac{e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}}\,dx$$

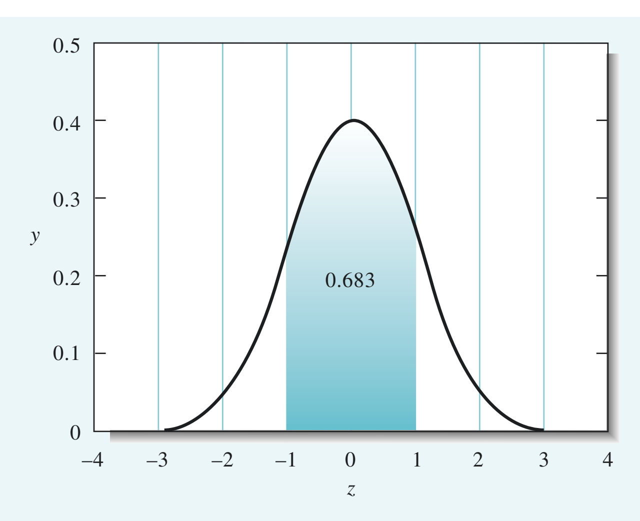
Es más fácil utilizar la forma de la ecuación 6.3 con la variable z; entonces nuestra ecuación se convierte en

$$\text{área} = \int_{-1}^{1} \frac{e^{-z^2/2}}{\sqrt{2\pi}}\,dz$$

Puesto que no existe una forma cerrada de la solución, la integral debe ser evaluada numéricamente. El resultado es

$$\text{área} = \int_{-1}^{1} \frac{e^{-z^2/2}}{\sqrt{2\pi}}\,dz = 0.683$$

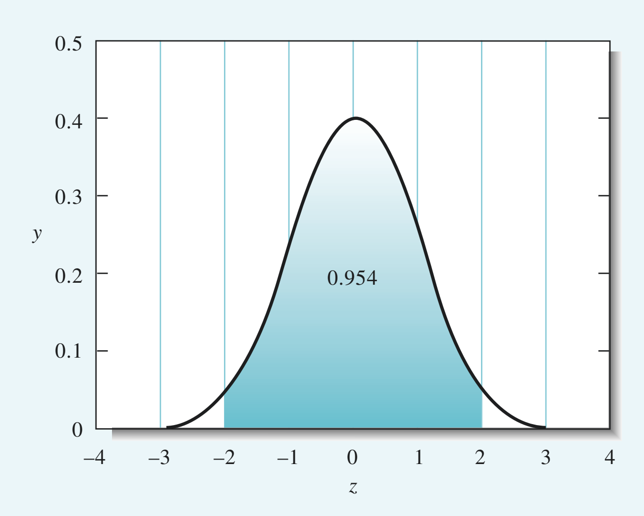
(continúa)



Curva mostrando el área de 0.683.

Asimismo, si queremos conocer el área bajo la curva de Gauss 2σ a cada lado de la media, evaluamos la siguiente integral.

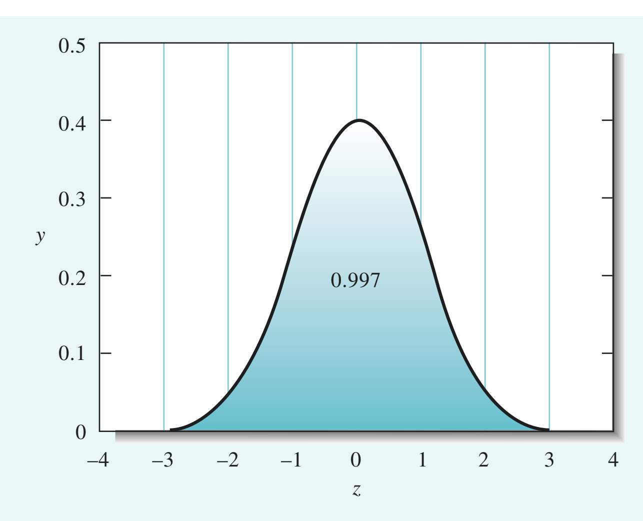
$$\text{área} = \int_{-2}^{2} \frac{e^{-z^2/2}}{\sqrt{2\pi}}\, dz = 0.954$$



Curva mostrando el área de 0.954.

Para $\pm 3\sigma$, tenemos

$$\text{área} = \int_{-3}^{3} \frac{e^{-z^2/2}}{\sqrt{2\pi}}\, dz = 0.997$$



Curva mostrando el área de 0.997.

Por último, es importante conocer el área bajo la curva de Gauss completa; para ello encontramos la siguiente integral.

$$\text{área} = \int_{-3}^{3} \frac{e^{-z^2/2}}{\sqrt{2\pi}}\,dz = 0.997$$

A partir de estas integrales podemos observar que las áreas bajo la curva de Gauss de una, dos y tres desviaciones estándar de la media son 68.3, 95.4 y 99.7%, respectivamente, del área total bajo la curva.

6B.3 Desviación estándar de la muestra: una medida de precisión

La ecuación 6.1 debe modificarse cuando se aplica a una muestra pequeña de datos. Por lo tanto, la **desviación estándar de la muestra** s está definida por la ecuación

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} d_i^2}{N-1}} \qquad (6.4)$$

La ecuación 6.4 aplica a conjuntos pequeños de datos. Indica: “Encuentre las desviaciones de la media *di*, elévelas al cuadrado, súmelas, divida la suma por $N-1$ y obtenga la raíz cuadrada”. La cantidad N – 1 se conoce como **número de grados de libertad**. Las calculadoras científicas normalmente tienen incluida la función de la desviación estándar. Varias pueden determinar tanto la desviación estándar poblacional σ como la desviación estándar muestral, *s*. Para conjuntos de datos pequeños, se debe utilizar la desviación estándar de la muestra, *s*.

donde la cantidad $(x_i - \bar{x})$ representa la desviación d_i del valor x_i de la media x. Observe que la ecuación 6.4 difiere de la ecuación 6.1 en dos aspectos. Primero, la media muestral, $\bar{x}$, aparece en el numerador, en lugar de la media poblacional, μ. Segundo, N en la ecuación 6.1 es sustituido por el **número de grados de libertad** $(N - 1)$. Cuando se utiliza $N - 1$ en lugar de N, se dice que s es un estimador imparcial de la desviación estándar poblacional σ. En caso de no utilizarse esta sustitución, la s calculada será menor en porcentaje que la desviación estándar verdadera σ, es decir, σ tendrá un sesgo negativo (véase el artículo 6.3).

La **varianza de la muestra** s^2 es también relevante en cálculos estadísticos. Es una estimación de la varianza poblacional σ^2, como se discute en la sección 6B.5.

ARTÍCULO 6.3

Importancia del número de grados de libertad

El número de grados de libertad indica la cantidad de resultados *independientes* que se utilizan en el cálculo de la desviación estándar. Cuando μ no se conoce, dos cantidades deben ser obtenidas a partir de un conjunto de réplicas de datos: $\bar{x}$ y s. Se utiliza un grado de libertad para establecer $\bar{x}$ porque, con sus signos conservados, la suma de las desviaciones individuales debe ser cero. Por lo tanto, cuando $N - 1$ desviaciones han sido computadas, se conoce la final. En consecuencia, solo $N - 1$ desviaciones proporcionan una medida *independiente* de la precisión del conjunto. El no utilizar $N - 1$ en el cálculo de la desviación estándar de muestras pequeñas resulta en valores de s que son menores en porcentaje que la desviación estándar verdadera σ.

Una expresión alternativa para la desviación estándar muestral

Para determinar s con una calculadora que no tiene una tecla para la desviación estándar, la siguiente reestructuración es más simple de usar que el aplicar directamente la ecuación 6.4:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2}{N}}{N - 1}} \tag{6.5}$$

El ejemplo 6.1 ilustra el uso de la ecuación 6.5 para calcular s.

EJEMPLO 6.1

Los siguientes resultados fueron obtenidos en la determinación de plomo en una muestra de sangre: 0.752, 0.756, 0.752, 0.751 y 0.760 ppm de Pb. Encuentre la media y la desviación estándar de este conjunto de datos.

Solución

Para aplicar la ecuación 6.5, calculamos Σx_i^2 y $(\Sigma x_i)^2/N$.

Muestra	x_i	x_i^2
1	0.752	0.565504
2	0.756	0.571536
3	0.752	0.565504
4	0.751	0.564001
5	0.760	0.577600
	$\Sigma x_i = 3.771$	$\Sigma x_i^2 = 2.844145$

$$\bar{x} = \frac{\Sigma x_i}{N} = \frac{3.771}{5} = 0.7542 \approx 0.754 \text{ ppm Pb}$$

$$\frac{\left(\Sigma x_i\right)^2}{N} = \frac{(3.771)^2}{5} = \frac{14.220441}{5} = 2.8440882$$

Sustituyendo en la ecuación 6.5, obtenemos

$$s = \sqrt{\frac{2.844145 - 2.8440882}{5 - 1}} = \sqrt{\frac{0.0000568}{4}} = 0.00377 \approx 0.004 \text{ ppm Pb}$$

Observe en el ejemplo 6.1 que las diferencias entre Σx_i^2 y $(\Sigma x_i)^2/N$ son muy pequeñas. Si redondeáramos estos números antes de sustraerlos, habría aparecido un grave error en el valor calculado de s. Para evitar esta fuente de error, *nunca redondee el cálculo de una desviación estándar hasta el final del mismo*. Por la misma razón, nunca utilice la ecuación 6.5 para calcular la desviación estándar de números que contengan cinco o más dígitos. En su lugar, utilice la ecuación 6.4.[2] Muchas calculadoras y computadoras que contienen la función de desviación estándar utilizan una versión de la ecuación 6.5 para realizar el cálculo. Siempre debe estar alerta de los errores que puede causar el redondeo de cifras cuando se calcula la desviación estándar de valores que tienen cinco o más cifras significativas.

Generalmente, cada vez que sustraiga dos números grandes, aproximadamente iguales, la diferencia tendrá una incertidumbre grande. Por lo tanto, nunca debe redondear el cálculo de una desviación estándar sino hasta el final.

Cuando realice cálculos estadísticos, recuerde que, debido a la incertidumbre en $\bar{x}$, la desviación estándar muestral puede diferir significativamente de la desviación estándar poblacional. Conforme el valor de N aumenta, $\bar{x}$ y s se vuelven mejores estimadores de μ y σ.

Conforme $N \rightarrow \infty$, $\bar{x} \rightarrow \mu$, y $s \rightarrow \sigma$.

Error estándar de la media

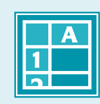
Las cifras de probabilidad para las áreas calculadas de la distribución gaussiana en el artículo 6.2 se refieren al error probable de una *única* medición. Por lo tanto, es 95.4% probable que un solo resultado obtenido de una población se encuentre entre $\pm 2\sigma$ de la media μ. Si una serie de réplicas, cada una conteniendo N mediciones, son obtenidas aleatoriamente de una población de resultados, la media de cada conjunto mostrará gradualmente una menor dispersión cuando N aumenta. La desviación estándar de cada media es conocida como **error estándar de la media** y tiene el símbolo s_m. El error estándar es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del número de datos N utilizado para calcular la media, como lo explica la ecuación 6.6.

El **error estándar** de la media, s_m es la desviación estándar de un conjunto de datos dividido entre la raíz cuadrada del número de datos que contiene el conjunto.

$$s_m = \frac{s}{\sqrt{N}} \tag{6.6}$$

La ecuación 6.6 indica que la media de cuatro mediciones es más precisa por $4^{1/2} = 2$ que las mediciones individuales en un conjunto de datos. Por esta razón, el porcentaje de los resultados es utilizado frecuentemente para aumentar la precisión. Sin embargo, las mejoras obtenidas al promediar son un tanto limitadas debido a la dependencia de la raíz cuadrada sobre N, como muestra la ecuación 6.6. Por ejemplo, el aumentar la precisión en un factor de 10 requiere 100 veces más mediciones. Es mejor, si es posible, disminuir s que seguir promediando resultados porque el valor de s_m es directamente proporcional a s, pero inversamente proporcional a la *raíz cuadrada* de N. En ocasiones la desviación estándar puede reducirse al ser más preciso en las operaciones individuales; esto se logra al cambiar el procedimiento y al utilizar instrumentos más precisos.

[2] En la mayoría de los casos, los primeros dos o tres dígitos de un conjunto de datos son idénticos. Como alternativa, al utilizar la ecuación 6.4 estos dígitos idénticos pueden ser eliminados, y los restantes procesados con la ecuación 6.5. Por ejemplo, la desviación estándar de los datos en el ejemplo 6.1 se puede basar en 0.052, 0.056, 0.052 y así sucesivamente (o incluso en 52,56, 52, etcétera).



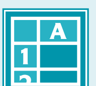
Resumen de hoja de cálculo En el capítulo 2 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, se describen dos formas distintas para calcular la desviación estándar en Excel.

6B.4 Confiabilidad de *s* como una medida de precisión

En el capítulo 7 se describen varias pruebas estadísticas que son utilizadas como pruebas de hipótesis para producir intervalos de confianza para los resultados y para rechazar valores atípicos. La mayoría de estas pruebas se basan en las desviaciones estándar de la muestra. La probabilidad de que las pruebas estadísticas proporcionen resultados correctos aumenta conforme la confiabilidad de s también aumenta. Conforme N aumenta en la ecuación 6.4, s se convierte en un mejor estimador de la desviación estándar poblacional, σ. Cuando N es mayor que 20, s es generalmente un buen estimador de σ y estas cantidades pueden ser consideradas idénticas para la mayoría de los propósitos. Por ejemplo, si se dividieran los 50 valores de la tabla 6.2 en 10 subgrupos de 5 cada uno, el valor de s variaría ampliamente entre cada subgrupo (0.0023 a 0.0079 mL), aunque el porcentaje de los valores computados de s sea el del conjunto completo (0.0056 mL). En contraste, los valores computados de s para dos subconjuntos de 25 valores son casi idénticos (0.0054 y 0. 0058 mL).

Desafío: Elabore una hoja de cálculo utilizando los datos en la tabla 6.2 y demuestre que s es mejor estimador de s conforme N aumenta. Además, demuestre que s es aproximadamente igual a s cuando $N > 20$.

El rápido perfeccionamiento de la confiabilidad de s al aumentar N hace posible obtener buenas aproximaciones de σ cuando el método de medición no consume demasiado tiempo y cuando se tiene una cantidad adecuada de la muestra. Por ejemplo, si se mide el pH de varias disoluciones en el transcurso de una investigación, sería útil evaluar s en una serie de experimentos preliminares. Estas mediciones son simples, requieren únicamente que un par de electrodos enjuagados y secos sean sumergidos en la disolución problema y el pH será leído a partir de una escala o en una pantalla. Para determinar s, entre 20 y 30 porciones de una disolución amortiguadora de pH fijo pueden ser medidas y deben seguirse con exactitud todos los pasos del proceso. Normalmente es seguro considerar que el error aleatorio en esta prueba es el mismo que el de mediciones subsecuentes. El valor de s calculado a partir de la ecuación 6.4 es un buen estimador del valor poblacional, σ.



Resumen de hoja de cálculo En el capítulo 2 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, presentamos el uso del paquete de herramientas de análisis de Excel para calcular la media, la desviación estándar y otras cantidades. La opción Estadística descriptiva encuentra el error estándar de la media, la mediana, el rango, los valores máximo y mínimo y los parámetros que reflejan la simetría de los datos.

Combinación de datos para mejorar la confiabilidad de s

Si tenemos varios subconjuntos de datos, es posible obtener una mejor estimación de la desviación estándar de la población al combinar los datos, en lugar de utilizar solo un conjunto. De nuevo, debemos considerar las mismas fuentes de error aleatorio sobre todas las mediciones. Esta suposición es válida si las muestras tienen la misma composición y si han sido analizadas exactamente de la misma forma. También debemos tener en cuenta que las muestras fueron obtenidas aleatoriamente de la misma población y, por lo tanto, tienen un valor común de σ.

La estimación combinada de s, la cual llamamos $s_{combinada}$, es un porcentaje ponderado de las estimaciones individuales. Para calcular $s_{combinada}$, las desviaciones de la media de

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

cada subconjunto se elevan al cuadrado; los cuadrados de las desviaciones se suman y después se dividen entre el número apropiado de grados de libertad. La s combinada se determina al obtener la raíz cuadrada del número resultante. Se pierde un grado de libertad por cada subconjunto. Por lo tanto, el número de grados de libertad para la $s_{\text{combinada}}$ es igual al número total de mediciones menos el número de subconjuntos. La ecuación 6.7 en el artículo 6.4 nos proporciona la ecuación completa para obtener $s_{\text{combinada}}$ para t conjuntos de datos. El ejemplo 6.2 ilustra la aplicación de este tipo de cálculos.

ARTÍCULO 6.4

Ecuación para calcular la desviación estándar combinada

La ecuación para calcular una desviación estándar combinada a partir de varios conjuntos de datos tiene la forma

$$s_{\text{combinada}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1}(x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2}(x_j - \bar{x}_2)^2 + \sum_{k=1}^{N_3}(x_k - \bar{x}_3)^2 + \cdots}{N_1 + N_2 + N_3 + \cdots - N_t}} \qquad (6.7)$$

donde N_1 es el número de resultados en el conjunto 1, N_2 es el número en el conjunto 2, y así sucesivamente. El término N_t es el número total de conjuntos combinados.

EJEMPLO 6.2

Los niveles de glucosa son monitoreados rutinariamente en pacientes que padecen diabetes. La concentración de glucosa en pacientes con niveles medianamente elevados de glucosa fueron determinados en diferentes meses por un método espectrofotométrico analítico. Cada paciente fue sometido a una dieta baja en azúcar para reducir los niveles de glucosa. Los siguientes resultados fueron obtenidos durante un estudio para determinar la efectividad de la dieta. Calcule la desviación estándar combinada para el método.

Tiempo	Concentración de glucosa, mg/L	Media de glucosa, mg/L	Suma de cuadrados de desviaciones de la media	Desviación estándar
Mes 1	1108, 1122, 1075, 1099, 1115, 1083, 1100	1100.3	1687.43	16.8
Mes 2	992, 975, 1022, 1001, 991	996.2	1182.80	17.2
Mes 3	788, 805, 779, 822, 800	798.8	1086.80	16.5
Mes 4	799, 745, 750, 774, 777, 800, 758	771.9	2950.86	22.2

Número total de mediciones = 24 Suma total de cuadrados = 6907.89

Solución

Para el primer mes, la suma de los cuadrados de la penúltima a la última columna fue calculada como sigue:

$$\begin{aligned}\text{Suma de cuadrados} &= (1108 - 1100.3)^2 + (1122 - 1100.3)^2 \\ &+ (1075 - 1100.3)^2 + (1099 - 1100.3)^2 + (1115 - 1100.3)^2 \\ &+ (1083 - 1100.3)^2 + (1100 - 1100.3)^2 = 1687.43\end{aligned}$$

(continúa)

Las otras sumas de cuadrados fueron obtenidas de manera similar. La desviación estándar combinada es entonces

$$s_{\text{combinada}} = \sqrt{\frac{6907.89}{24 - 4}} = 18.58 \approx 19 \text{ mg/L}$$

Observe que este valor combinado es una mejor estimación de σ que cualquiera de los valores individuales de s en la última columna. Observe también que se pierde un grado de libertad por cada uno de los cuatro conjuntos. Sin embargo, puesto que quedan aún 20 grados de libertad, el valor calculado de s puede considerarse un buen estimado de σ.



Analizador de glucosa.

Resumen de hoja de cálculo En el capítulo 2 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, desarrollamos una hoja de trabajo para calcular la desviación estándar combinada de los datos del ejemplo 6.2. La función DESVEST() de Excel es introducida para encontrar la suma de los cuadrados de las desviaciones. Como extensiones de este ejercicio, puede utilizar la hoja de cálculo para resolver algunos de los problemas sobre desviaciones estándar combinadas que se encuentran al final de este capítulo. También puede expandir la hoja de cálculo para acomodar más datos entre los conjuntos de datos y un mayor número de conjuntos.

6B.5 Varianza y otras medidas de precisión

Aunque la desviación estándar muestral es generalmente utilizada para reportar la precisión de datos analíticos, frecuentemente encontramos otros tres términos o conceptos.

Varianza (s^2)

La **varianza**, s^2, es igual al cuadrado de la desviación estándar.

La varianza es simplemente el cuadrado de la desviación estándar. La **varianza de la muestra** s^2 es un estimado de la varianza poblacional σ^2 y está definida por

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N - 1} = \frac{\sum_{i=1}^{N}(d_i)^2}{N - 1} \tag{6.8}$$

Observe que la desviación estándar tiene las mismas unidades que los datos, mientras que la varianza tiene las unidades de los datos elevados al cuadrado. Los científicos tienden a utilizar la desviación estándar antes que la varianza porque es más fácil relacionar una medición y su precisión si ambas tienen las mismas unidades. La ventaja de utilizar la

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

varianza es que las varianzas son aditivas en varias situaciones, como expondremos más adelante en este capítulo.

Desviación estándar relativa (DER) y coeficiente de variación (CV)

Frecuentemente las desviaciones estándar son dadas en términos relativos antes que absolutos. Calculamos la desviación estándar relativa al dividir la desviación estándar entre el valor de la media del conjunto de datos. La desviación estándar relativa, DER, es representada algunas veces por el símbolo s_r.

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada recomienda que el símbolo s_r sea utilizado para la desviación estándar muestral relativa y σ_r para la desviación estándar poblacional relativa. En las ecuaciones donde sea inconveniente utilizar DER, utilizaremos s_r y σ_r.

$$\text{DER} = s_r = \frac{s}{\bar{x}}$$

El resultado es expresado frecuentemente en partes por 1000 (ppt) o en porcentaje al multiplicar esta proporción por 1000 (ppt) o por 100%. Por ejemplo,

$$\text{DER en ppt} = \frac{s}{\bar{x}} \times 1000 \text{ ppt}$$

La desviación estándar relativa multiplicada por 100% es llamada **coeficiente de variación** (CV).

El **coeficiente de variación**, CV, es el porcentaje de la desviación estándar relativa.

$$\text{CV} = \text{DER en poncentaje} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \qquad (6.9)$$

Las desviaciones estándar relativas proporcionan frecuentemente una idea más clara de la calidad de los datos que las desviaciones estándar absolutas. Como ejemplo, suponga que una determinación de cobre tiene una desviación de 2 mg. Si la muestra tiene un valor medio de 50 mg de cobre, el CV para esta muestra es 4% $\left(\frac{2}{50} \times 100\%\right)$. Para una muestra que contiene solo 10 mg, el CV será 20%.

Rango (w)

El **rango**, w, es otro término que en ocasiones se utiliza para describir la precisión de un conjunto de réplicas de resultados. Es la diferencia entre los valores mayor y menor del conjunto. Por lo tanto, la dispersión de los datos en la figura 5.1 es (20.3 − 19.4) = 0.9 ppm Fe. La dispersión en los resultados en el mes 1 del ejemplo 6.2 es 1122 − 1075 = 47 mg/L de glucosa.

EJEMPLO 6.3

Para el conjunto de datos en el ejemplo 6.1, calcule *a)* la varianza, *b)* la desviación estándar relativa en partes por mil, *c)* el coeficiente de variación y *d)* el rango.

Solución

En el ejemplo 6.1, encontramos

$$\bar{x} = 0.754 \text{ ppm Pb} \quad \text{y} \quad s = 0.0038 \text{ ppm Pb}$$

a) $s^2 = (0.0038)^2 = 1.4 \times 10^{-5}$

b) $\text{DER} = \frac{0.0038}{0.754} = \times 1000 \text{ ppt} = 5.0 \text{ ppt}$

c) $\text{CV} = \frac{0.0038}{0.754} \times 100\% = 0.50\%$

d) $w = 0.760 - 0.751 = 0.009 \text{ ppm Pb}$

6C DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE LOS RESULTADOS CALCULADOS

Frecuentemente estimamos la desviación estándar de un resultado que ha sido calculado a partir de dos o más datos experimentales, cada uno de los cuales tiene una desviación estándar muestral conocida. Como se muestra en la tabla 6.4, la forma en la que dichos estimados son obtenidos depende del tipo de cálculos que estén involucrados. Las relaciones mostradas en esta tabla se derivan en el apéndice 9.

TABLA 6.4
Propagación del error en cálculos aritméticos

Tipo de cálculo	Ejemplo*	Desviación estándar de y†	
Suma o diferencia	$y = a + b - c$	$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2}$	(1)
Multiplicación o división	$y = a \times bc$	$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2}$	(2)
Exponenciación	$y = a^x$	$\frac{s_y}{y} = x\left(\frac{s_a}{a}\right)$	(3)
Logaritmo	$y = \log_{10} a$	$s_y = 0.434\frac{s_a}{a}$	(4)
Antilogaritmo	$y = \text{antilog}_{10} a$	$\frac{s_y}{y} = 2.303\ s_a$	(5)

*a, b, y c son variables experimentales con desviaciones estándar s_a, s_b y s_c, respectivamente. †Estas relaciones son derivadas en el apéndice 9. Los valores para s_y/y son valores absolutos si y es un número negativo.

6C.1 Desviación estándar de una suma o diferencia

Considere la suma:

$$
\begin{array}{rl}
+0.50 & (\pm 0.02) \\
+4.10 & (\pm 0.03) \\
-1.97 & (\pm 0.05) \\
\hline
2.63 &
\end{array}
$$

donde los números entre paréntesis son las desviaciones estándar absolutas. Si ocurriera que las tres desviaciones estándar individuales tuvieran el mismo signo, la desviación estándar de la suma podría ser tan grande como $+0.02 + 0.03 + 0.05 = 0.10$ o $-0.02 - 0.03 - 0.05 = -0.10$. Por otra parte, es posible que las tres desviaciones estándar se combinen para producir un valor acumulado de cero: $-0.02 - 0.03 + 0.05 = 0$ o $+0.02 + 0.03 - 0.05 = 0$. Sin embargo, es más probable que la desviación estándar de la suma se encuentre entre alguno de estos dos extremos. La varianza de una suma o diferencia es igual a la suma de las varianzas individuales.[3] El valor más probable para una desviación estándar de una suma o diferencia puede encontrarse al calcular la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las desviaciones estándar absolutas individuales. Entonces, para el cálculo

La varianza de una suma o diferencia es igual a la *suma* de las varianzas de los números que constituyen esa suma o diferencia.

$$y = a(\pm s_a) + b(\pm s_b) - c(\pm s_c)$$

la varianza de y, s_y^2, está definida por

$$s_y^2 = s_a^2 + s_b^2 + s_c^2$$

[3] Véase P. R. Bevington y D. K. Robinson, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, 3a. ed., Nueva York: McGraw-Hill, 2002, cap. 3.

Por lo tanto, la desviación estándar del resultado s_y es

$$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2} \tag{6.10}$$

Para una suma o una diferencia, la *desviación estándar de la respuesta* es la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las *desviaciones estándar* de los números utilizados en el cálculo.

donde s_a, s_b y s_c son las desviaciones estándar de los tres términos que conforman el resultado. Sustituyendo las desviaciones estándar del ejemplo, obtenemos

$$s_y = \sqrt{(\pm 0.02)^2 + (\pm 0.03)^2 + (\pm 0.05)^2} = \pm 0.06$$

y la suma debe ser reportada como 2.64 (±0.06).

En lo que resta de este capítulo, resaltaremos el dígito incierto mostrándolo en otro color.

6C.2 Desviación estándar de un producto o cociente

Considere el siguiente cálculo donde los números entre paréntesis son de nuevo desviaciones estándar absolutas:

$$\frac{4.10(\pm 0.02) \times 0.0050(\pm 0.0001)}{1.97(\pm 0.04)} = 0.010406(\pm ?)$$

En esta situación, las desviaciones estándar de dos de los números involucrados en el cálculo son más grandes que el resultado mismo. Evidentemente, necesitamos un acercamiento distinto para la multiplicación y división. Como se muestra en la tabla 6.4, la *desviación estándar relativa* de un producto o cociente está determinada por las *desviaciones estándar relativas* de los números que componen el resultado calculado. Por ejemplo, en el caso de

$$y = \frac{a \times b}{c} \tag{6.11}$$

obtenemos la desviación estándar relativa s_y/y del resultado al sumar los cuadrados de las desviaciones estándar relativas de a, b y c y después calcular la raíz cuadrada de la suma:

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2} \tag{6.12}$$

Para una multiplicación o división, la *desviación estándar relativa de la respuesta* es la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las *desviaciones estándar relativas* de los números que son multiplicados o divididos.

Al aplicar esta ecuación al ejemplo numérico, obtenemos

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{\pm 0.02}{4.10}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0.0001}{0.0050}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0.04}{1.97}\right)^2}$$

$$= \sqrt{(0.0049)^2 + (0.0200)^2 + (0.0203)^2} = \pm 0.0289$$

Para completar el cálculo, debemos encontrar la desviación estándar absoluta del resultado,

$$s_y = y \times (\pm 0.0289) = 0.0104 \times (\pm 0.0289) = \pm 0.000301$$

Para encontrar la desviación estándar absoluta en un producto o cociente, primero encontramos la desviación estándar relativa en el resultado y después la multiplicamos por el resultado.

y podemos escribir la respuesta y su incertidumbre como 0.0104(±0.0003). Observe que si y es un número negativo, debemos tratar s_y/y como un valor absoluto.

El ejemplo 6.4 demuestra el cálculo de la desviación estándar del resultado para un cálculo más complejo.

EJEMPLO 6.4

Calcule la desviación estándar del resultado de

$$\frac{[14.3(\pm 0.2) - 11.6(\pm 0.2)] \times 0.050(\pm 0.001)}{[820(\pm 10) + 1030(\pm 5)] \times 42.3(\pm 0.4)} = 1.725(\pm ?) \times 10^{-6}$$

Solución

Primero debemos calcular la desviación estándar de la suma y la diferencia. Para la diferencia en el numerador,

$$s_a = \sqrt{(\pm 0.2)^2 + (\pm 0.2)^2} = \pm 0.283$$

y para la diferencia en el denominador,

$$s_b = \sqrt{(\pm 10)^2 + (\pm 5)^2} = 11.2$$

Podemos reescribir la ecuación como

$$\frac{2.7(\pm 0.283) \times 0.050(\pm 0.001)}{1850(\pm 11.2) \times 42.3(\pm 0.4)} = 1.725 \times 10^{-6}$$

La ecuación ahora contiene solo productos y cocientes, y podemos aplicar la ecuación 6.12. Por lo tanto,

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\pm\frac{0.283}{2.7}\right)^2 + \left(\pm\frac{0.001}{0.050}\right)^2 + \left(\pm\frac{11.2}{1850}\right)^2 + \left(\pm\frac{0.4}{42.3}\right)^2} = 0.107$$

Para obtener la desviación estándar absoluta, escribimos

$$s_y = y \times 0.107 = 1.725 \times 10^{-6} \times (\pm 0.107) = \pm 0.185 \times 10^{-6}$$

y redondeamos la respuesta a $1.7(\pm 0.2) \times 10^{-6}$.

6C.3 Desviaciones estándar en cálculos exponenciales

Considere la relación

$$y = a^x$$

donde el exponente x puede ser considerado libre de incertidumbre. Como se muestra en la tabla 6.4 y en el apéndice 9, la desviación estándar relativa en y que resulta de la incertidumbre en a es

$$\frac{s_y}{y} = x\left(\frac{s_a}{a}\right) \tag{6.13}$$

Por consiguiente, la desviación estándar relativa del cuadrado de un número es dos veces la desviación estándar relativa del número, la desviación estándar relativa de la raíz cúbica de un número es un tercio de dicho número, y así sucesivamente. El ejemplo 6.5 ilustra este tipo de cálculo.

EJEMPLO 6.5

El producto de solubilidad K_{ps} para la sal de plata AgX es 4.0 (±0.4) × 10^{-8} y la solubilidad molar es

$$\text{solubilidad} = (K_{ps})^{1/2} = (4.0 \times 10^{-8})^{1/2} = 2.0 \times 10^{-4}\text{M}$$

¿Cuál es la incertidumbre en la solubilidad calculada de AgX?

Solución

Sustituyendo y = solubilidad, $a = K_{ps}$ y x = ½ en la ecuación 6.13, obtenemos

$$\frac{s_a}{a} = \frac{0.4 \times 10^{-8}}{4.0 \times 10^{-8}}$$

$$\frac{s_y}{y} = \frac{1}{2} \times \frac{0.4}{4.0} = 0.05$$

$$s_y = 2.0 \times 10^{-4} \times 0.05 = 0.1 \times 10^{-4}$$

$$\text{solubilidad} = 2.0\ (\pm 0.1) \times 10^{-4}\ \text{M}$$

Es importante observar que la propagación del error al elevar un número a una potencia es distinta de la propagación en la multiplicación. Por ejemplo, considere la incertidumbre en el cuadrado de 4.0 (±0.2). El error relativo en el resultado (16.0) está dado por la ecuación 6.13:

$$\frac{s_y}{y} = 2\left(\frac{0.2}{4}\right) = 0.1 \text{ o } 10\%$$

El resultado es entonces y = 16 (±2).

Ahora valore la situación en donde y es el producto de *dos números medidos independientemente* que por probabilidad tuvieron valores idénticos de a_1 = 4.0 (±0.2) y a_2 = 4.0 (±0.2). El error relativo del producto a_1a_2 = 16.0 está dado por la ecuación 6.12:

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{0.2}{4}\right)^2 + \left(\frac{0.2}{4}\right)^2} = 0.07 \text{ o } 7\%$$

El resultado es ahora y = 16(±1). La razón de la diferencia entre este y el resultado anterior es que con las mediciones que son independientes una de otra, el signo asociado con un error puede ser el mismo o diferente del signo asociado con el otro error. Si ocurre que son iguales, el error es idéntico al encontrado en el primer caso donde los signos *deben* ser los mismos. Por otra parte, si un signo es positivo y el otro negativo, los errores relativos tienden a cancelarse. Por lo tanto, el error probable para el caso de mediciones independientes se encuentra entre el máximo (10%) y cero.

❮ La desviación estándar relativa de $y = a^3$ *no* es la misma que la desviación estándar relativa del producto de tres mediciones $y = abc$, en donde $a = b = c$.

6C.4 Desviaciones estándar de logaritmos y antilogaritmos

Las dos últimas entradas en la tabla 6.4 muestran que para $y = \log a$

$$s_y = 0.434\frac{s_a}{a} \quad (6.14)$$

y para $y = \text{antilog } a$

$$\frac{s_y}{y} = 2.303 s_a \quad (6.15)$$

Como se muestra, la desviación estándar *absoluta* de un logaritmo de un número es determinada por la desviación estándar *relativa* del número; inversamente, la desviación estándar *relativa* del antilogaritmo de un número es determinada por la desviación estándar *absoluta* del número. El ejemplo 6.6 ilustra estos cálculos.

EJEMPLO 6.6

Calcule las desviaciones estándar absolutas de los resultados de los siguientes cálculos. La desviación estándar absoluta para cada cantidad está representada entre paréntesis.

a) $y = \log[2.00(\pm 0.02) \times 10^{-4} = -3.6990 \pm ?$

b) $y = \text{antilog}[1.200(\pm 0.003)] = 15.849 \pm ?$

c) $y = \text{antilog}[45.4(\pm 0.3)] = 2.5119 \times 10^{45} \pm ?$

Solución

a) En referencia a la ecuación 6.14 observamos que debemos multiplicar la desviación estándar *relativa* por 0.434:

$$s_y = \pm 0.434 \times \frac{0.02 \times 10^{-4}}{2.00 \times 10^{-4}} = \pm 0.004$$

Por lo tanto,

$$y = \log[2.00(\pm 0.02) \times 10^{-4}] = -3.699\ (\pm 0.004)$$

b) Al aplicar la ecuación 6.15, tenemos

$$\frac{s_y}{y} = 2.303 \times (0.003) = 0.0069$$

$$s_y = 0.0069y = 0.0069 \times 15.849 = 0.11$$

Así,

$$y = \text{antilog}[1.200(\pm 0.003)] = 15.8 \pm 0.1$$

c) $\frac{s_y}{y} = 2.303 \times (0.3) = 0.69$

$$s_y = 0.69y = 0.69 \times 2.5119 \times 10^{45} = 1.7 \times 10^{45}$$

Entonces,

$$y = \text{antilog}[45.4(\pm 0.3)] = 2.5(\pm 1.7) \times 10^{45} = 3\ (\pm 2) \times 10^{45}$$

El ejemplo 6.6*c* demuestra que un error absoluto grande está asociado con el antilogaritmo de un número con pocos dígitos después del punto decimal. Esta gran incertidumbre se debe al hecho de que los números a la izquierda del decimal (la *característica*) sirven solo para localizar el punto decimal. El gran error en el antilogaritmo resulta de la gran incertidumbre relativa en la *mantisa* del número (es decir, 0.4 ± 0.3).

6D PRESENTACIÓN DE LOS DATOS CALCULADOS

Un resultado numérico carece de relevancia para los usuarios de los datos, a menos que estos sepan algo sobre su calidad. Por lo tanto, siempre es esencial indicar la mejor estimación de la confiabilidad de sus datos. Una de las mejores formas de indicar la confiabilidad es proporcionar el intervalo de confianza a un nivel de 90 o 95%, como describimos en la sección 7A.2. Otro método es reportar la desviación estándar absoluta o el coeficiente de variación de los datos. Si uno de estos dos es reportado, es buena práctica indicar el número de datos que fueron utilizados para obtener la desviación estándar, de tal forma que el usuario tenga una idea sobre la confiabilidad de *s*. Un indicador más común, pero menos satisfactorio, de la calidad de los datos es la **convención de cifras significativas**.

6D.1 Cifras significativas

Frecuentemente indicamos la incertidumbre probable asociada con una medición experimental al redondear el resultado de tal forma que solo contenga **cifras significativas**. Por definición, las cifras significativas de un número son todos los dígitos que se conocen con certeza *más el primer dígito incierto*. Por ejemplo, cuando lee la sección de una bureta de 50 mL mostrada en la **figura 6.5**, puede decir que el nivel del líquido es mayor que 30.2 y menor que 30.3 mL. También puede estimar la posición del líquido entre las graduaciones hasta alrededor de 0.02 mL. Entonces, utilizando la convención de cifras significativas, debe reportar el volumen dispensado como 30.24 mL, el cual tiene cuatro cifras significativas. Observe que los primeros tres dígitos son ciertos y que el último (4) es incierto.

Las **cifras significativas** de un número son todos los dígitos ciertos más el primer dígito incierto.

Un cero puede ser o no ser significativo dependiendo de su ubicación en el número. Un cero que está flanqueado por otros dígitos es siempre significativo (como aquel en 30.24 mL) porque se lee directamente y con la certidumbre de una escala o con un instrumento de lectura. Por otra parte, los ceros que simplemente colocan o posicionan el punto decimal no son útiles. Si escribimos 30.24 mL como 0.03024 L, el número de cifras significativas es el mismo. La única función del cero que antecede al 3 es posicionar el punto decimal; entonces no es significativo. Los ceros terminales, o finales, pueden ser o no significativos. Por ejemplo, si el volumen de un vaso de precipitados es expresado como 2.0 L, la presencia del cero nos indica que el volumen se conoce hasta unas cuantas décimas de un litro y, por lo tanto, tanto el 2 como el cero son cifras significativas. Si este mismo volumen es reportado como 2000 mL, la situación se vuelve confusa. Los dos últimos ceros no son significativos porque la incertidumbre es aún de unas décimas de litro o

Las reglas para determinar el número de cifras significativas son:

1. Ignore todos los ceros al inicio.
2. Ignore todos los ceros finales *a menos que sigan a un punto decimal*.
3. Todos los dígitos restantes, incluyendo los ceros entre dígitos distintos de cero, son significativos.

30

31

Figura 6.5 Sección de una bureta mostrando el nivel del líquido y el menisco.

de unos cuantos cientos de mililitros. Para seguir la convención de cifras significativas en un caso como este, utilice la notación científica y reporte el volumen como 2.0×10^3 mL.

6D.2 Cifras significativas en cálculos numéricos

Determinar el número adecuado de cifras significativas en el resultado de una combinación aritmética de dos o más números requiere cuidado.[4]

Sumas y diferencias

Para adiciones y sustracciones, el número de cifras significativas puede determinarse por inspección visual. Por ejemplo, en la expresión

$$3.4 + 0.020 + 7.31 = 10.730 \text{ (redondeado a 10.7)}$$
$$= 10.7 \text{ (redondeado)}$$

el segundo y tercer decimales en la respuesta no pueden ser significativos porque 3.4 es incierto en el primer decimal. Por lo tanto, el resultado debe ser redondeado a 10.7. Podemos generalizar y decir que, para la adición y sustracción, el resultado debe tener el mismo número de decimales que el número con el *menor* número de decimales. Observe que el resultado contiene tres dígitos significativos, aunque dos de los números involucrados tienen solo dos cifras significativas.

Productos y cocientes

En ocasiones se sugiere para la multiplicación y división que las respuestas sean redondeadas de tal manera que contengan el mismo número de dígitos significativos que el número original con el menor número de dígitos significativos. Desafortunadamente, este procedimiento algunas veces conduce a un redondeo incorrecto. Por ejemplo, considere los dos cálculos

$$\frac{24 \times 4.52}{100.0} = 1.08 \quad \text{y} \quad \frac{24 \times 4.02}{100.0} = 0.965$$

Si seguimos la sugerencia, la primera respuesta debiera ser redondeada a 1.1 y la segunda a 0.96. Un procedimiento mejor es considerar una unidad de incertidumbre en el último dígito de cada número. Por ejemplo, en el primer cociente las incertidumbres relativas asociadas con cada uno de estos números son 1/24, 1/452 y 1/1000. Debido a que la primera incertidumbre relativa es mucho mayor que las otras dos, la incertidumbre en el resultado es también 1/24; la incertidumbre relativa es entonces

$$1.08 \times \frac{1}{24} = 0.045 \approx 0.04$$

Siguiendo el mismo argumento, la incertidumbre absoluta de la segunda respuesta está dada por

$$0.965 \times \frac{1}{24} = 0.040 \approx 0.04$$

Por lo tanto, el primer resultado debería ser redondeado a tres cifras significativas o 1.08, pero el segundo debería redondearse solo a dos, es decir, 0.96.

Exprese los datos en notación científica para evitar confusión en la determinación de ceros significativos.

Como regla general, para la adición y sustracción, el resultado debe contener el mismo número de decimales que el número con *menos* decimales.

Cuando sume y reste números en notación científica, exprese los números en la misma potencia de diez. Por ejemplo,

$$\begin{aligned} 2.432 \times 10^6 &= 2.432 \times 10^6 \\ +6.512 \times 10^4 &= +0.06512 \times 10^6 \\ -1.227 \times 10^5 &= \underline{-0.1227 \times 10^6} \\ & \ 2.37442 \times 10^6 \\ &= 2.374 \times 10^6 \text{ (redondeado)} \end{aligned}$$

La unión débil para la multiplicación y división es el número de *cifras significativas* en el número con menor cantidad de cifras significativas. *Utilice esta regla general con precaución.*

[4]Para una discusión extensa sobre la propagación de cifras significativas, véase L. M. Schwartz, *J. Chem. Educ.*, **1985**, *62*, 693, DOI: 10.1021/ed062p693.

Logaritmos y antilogaritmos

Debe tener especial cuidado en el redondeo de resultados de cálculos que involucren logaritmos. Las siguientes reglas aplican para la mayoría de las situaciones y están ilustradas en el ejemplo 6.7:

1. En un logaritmo de un número, mantenga tantos dígitos a la derecha del punto decimal como el número de cifras significativas en el número original.
2. En un antilogaritmo de un número, mantenga tantos dígitos a la derecha del punto decimal como los haya en el número original.[5]

El número de cifras significativas en la *mantisa*, o los dígitos a la derecha del punto decimal de un logaritmo, es el mismo que el número de cifras significativas en el número original. Por lo tanto, $\log(9.57 \times 10^4) = 4.981$. Puesto que 9.57 tiene 3 cifras significativas, hay tres dígitos a la derecha del punto decimal en el resultado.

EJEMPLO 6.7

Redondee las siguientes respuestas de tal manera que solo se conserven los dígitos significativos: *a)* $\log 4.000 \times 10^{-5} = -4.3979400$ y *b)* antilog $12.5 = 3.162277 \times 10^{12}$

Solución

a) Siguiendo la regla 1, mantenemos 4 dígitos a la derecha del punto decimal

$$\log 4.000 \times 10^{-5} = -4.3979$$

b) Siguiendo la regla 2, debemos conservar solo 1 dígito

$$\text{antilog } 12.5 = 3 \times 10^{12}$$

6D.3 Redondeo de datos

Siempre redondee los resultados calculados de un análisis químico en la forma adecuada. Por ejemplo, considere los resultados: 41.60, 41.46, 41.55 y 41.61. La media de este conjunto de datos es 41.555 y la desviación estándar es 0.069. Cuando redondeamos la media, ¿lo hacemos a 41.55 o 41.56? Un buen consejo para seguir es cuando se redondee un 5 es redondear al número par más cercano. De esta manera eliminamos cualquier tendencia a redondear en una dirección fija. En otras palabras, existe una probabilidad igual de que el número par más cercano sea el mayor o el menor en una situación definida. Entonces, debemos reportar el resultado como 41.56 ± 0.07. Si tuviéramos alguna razón para dudar de la credibilidad de la desviación estándar estimada, debemos reportar el resultado como 41.6 ± 0.1.

Al redondear números que terminan en 5, siempre se redondean de tal forma que el resultado termine con un número par. Por lo tanto, 0.635 se redonda a 0.64 y 0.625 se redondea a 0.62.

Debemos observar que *muy pocas veces es justificable mantener más de una cifra significativa en la desviación estándar,* porque la desviación estándar contiene también errores propios. Para ciertos propósitos especializados, como reportar incertidumbres de constantes físicas en artículos científicos, puede ser útil mantener dos cifras significativas y no hay nada incorrecto si se incluye un segundo dígito en la desviación estándar. Sin embargo, es importante reconocer que la incertidumbre recae generalmente en el primer dígito.[6]

6D.4 Expresión de resultados de cálculos químicos

Cuando se reportan resultados de cálculos químicos se pueden encontrar dos casos. Si se conocen las desviaciones estándar de los valores que componen el cálculo final, entonces aplicamos los métodos de propagación del error discutidos en la sección 6C y redondeamos los resultados que contengan dígitos significativos. Sin embargo, si nos piden que

[5]D. E. Jones, *J. Chem. Educ.*, **1971**, *49*, 753, DOI: 10.1021/ed049p753.

[6]Para más detalles sobre este tema, véase **http://www.chem.uky.edu/courses/che226/download/CI_for_sigma.html.**

realicemos cálculos donde la precisión es indicada solo por la convención de cifras significativas, deben considerarse supuestos basados en el sentido común con respecto a la incertidumbre de cada número. Con estas consideraciones, la incertidumbre del resultado final es estimada utilizando los métodos presentados en la sección 6C. Finalmente, el resultado es redondeado para que contenga solo dígitos significativos.

Es particularmente importante posponer el redondeo hasta que el cálculo sea completado. Al menos un dígito extra más allá de los dígitos significativos debe conservarse durante todos los cálculos para evitar *errores causados por el redondeo*. Este dígito extra es llamado en ocasiones dígito "de reserva". Las calculadoras modernas generalmente retienen varios dígitos extra que no son significativos y el usuario debe ser cuidadoso al redondear adecuadamente los resultados finales para que solo se incluyan cifras significativas. El ejemplo 6.8 ilustra este procedimiento.

EJEMPLO 6.8

Una muestra de 3.4842g de una mezcla sólida que contiene ácido benzoico, C_6H_5COOH (122.123 g/mol), fue disuelta y valorada con una base hasta el punto final de la fenolftaleína. El ácido consumió 41.36 mL de NaOH 0.2328 M. Calcule el porcentaje de ácido (HBz) en la muestra.

Solución

Como se muestra en la sección 13C.3, el cálculo toma la siguiente forma:

$$\%\text{HBz} = \frac{41.36\text{ mL} \times 0.2328\,\frac{\text{mmol NaOH}}{\text{mL NaOH}} \times \frac{1\text{ mmol HBz}}{\text{mmol NaOH}} \times \frac{122.123\,\text{g HBz}}{1000\text{ mmol HBz}}}{3.842\,\text{g muestra}}$$

$$\times\ 100\%$$

$$= 33.749\%$$

Puesto que todas las operaciones son multiplicación o división, la incertidumbre relativa de la respuesta está determinada por las incertidumbres relativas de los datos experimentales. Vamos a estimar cuáles son estas incertidumbres.

1. La posición del nivel del líquido en una bureta puede estimarse hasta ± 0.02 mL (figura 6.5). Al leer la bureta, se realizan dos lecturas (inicial y final) para que la desviación estándar del volumen s_V sea

$$s_V = \sqrt{(0.02)^2 + (0.02)^2} = 0.028\,\text{mL}$$

La incertidumbre relativa en volumen s_V/V es entonces

$$\frac{s_V}{V} = \frac{0.028}{41.36} \times 1000\,\text{ppt} = 0.68\,\text{ppt}$$

2. Generalmente la incertidumbre absoluta de una masa obtenida con una balanza analítica estará en el orden de ± 0.0001 g. Por lo tanto, la incertidumbre relativa del denominador s_D/D es

$$\frac{0.0001}{3.4842} \times 1000\,\text{ppt} = 0.029\,\text{ppt}$$

3. Por lo general, consideramos que la incertidumbre absoluta en la concentración de una disolución de un reactivo es de ± 0.0001 y entonces la incertidumbre relativa en la concentración de NaOH s_c/c es

$$\frac{s_c}{c} = \frac{0.0001}{0.2328} \times 1000\,\text{ppt} = 0.43\,\text{ppt}$$

4. La incertidumbre relativa en la masa molar de HBz es varios órdenes de magnitud menor que cualquiera de los valores experimentales y, por lo tanto, no son significativos. Observe, sin embargo, que debemos mantener suficientes dígitos en los cálculos para que la masa molar esté definida por al menos un dígito más (el dígito de reserva) que cualquiera de los datos experimentales. Por lo tanto, en el cálculo, utilizamos 122.123 para la masa molar (en esta etapa acarreamos dos dígitos extra).
5. Ninguna incertidumbre está asociada con 100% ni con 1000 mmol HBz porque estos son número exactos.

Sustituyendo las tres incertidumbres relativas en la ecuación 6.12, obtenemos

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{0.028}{41.36}\right)^2 + \left(\frac{0.0001}{3.4842}\right)^2 + \left(\frac{0.0001}{0.2328}\right)^2}$$

$$= \sqrt{(0.00068)^2 + (0.000029)^2 + (0.00043)^2} = 8.02 \times 10^{-4}$$

$$s_y = 8.02 \times 10^{-4} \times y = 8.02 \times 10^{-4} \times 33.749 = 0.027$$

Por lo tanto, la incertidumbre en el resultado calculado es de 0.03% HBz y debemos reportar el resultado como 33.75% HBz, o mejor aún como 33.75(±0.03)% HBz.

Debemos enfatizar que las decisiones sobre el redondeo son una parte importante de *cada cálculo*. Estas decisiones *no pueden* basarse en el número de dígitos que contiene un instrumento de medición, en la pantalla de una computadora o en la de una calculadora.

❮ No existe relación entre el número de dígitos desplegado en la pantalla de una computadora o de una calculadora y el número verdadero de cifras significativas.



El Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, por sus siglas en inglés) mantiene páginas web de datos estadísticos para probar *software*. Visite **www.cengage.com/chemistry/skoog/fac9***, seleccione el capítulo 6 y busque la Tarea en línea (*Web Works*). Ahí encontrará un vínculo hacia el sitio de Datos estadísticos de referencia (*Statiscal Reference Datasets site*) del NIST. Navegue en el sitio para analizar el tipo de datos disponibles para realizar pruebas. Al final de este capítulo utilizamos dos de los conjuntos de datos del NIST en los problemas 6.22 y 6.23. En el apartado de *Databases, Scientific*, seleccione *Standard Reference Data* (Datos de referencia estándar). Encuentre el *Analytical Chemistry databases*. Entre al sitio del libro web de química (*Chemistry WebBook*) del NIST. Encuentre el índice de retención del clorobenceno para cromatografía de gases. Encuentre los cuatro valores del índice de retención (I) del clorobenceno en una columna capilar SE-30 a una temperatura de 160 ºC. Determine la media del índice de retención y su desviación estándar a esa temperatura.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

6.1 Defina
**a)* error estándar de la media.
b) coeficiente de variación.
**c)* varianza.
d) cifras significativas.

6.2 Describa las diferencias entre
**a)* parámetro y dato estadístico.
b) media poblacional y media muestral.
**c)* error aleatorio y sistemático.
d) exactitud y precisión.

6.3 Describa las diferencias entre

**a)* la desviación estándar de la muestra y la desviación estándar de la población.

b) el significado de la palabra "muestra" cuando se utiliza para describir una sustancia química y en el contexto estadístico.

6.4 ¿Qué es el error estándar de una media? ¿Por qué la desviación estándar de la media es menor que la desviación estándar de los datos en un conjunto?

***6.5** En relación con la curva de Gauss, ¿cuál es la probabilidad de que un resultado obtenido de una población se encuentre entre 0 y $+1\sigma$ de la media? ¿Cuál es la probabilidad de que un resultado se encuentre entre $+1\sigma$ y $+2\sigma$ de la media?

6.6 A partir de la curva normal, encuentre la probabilidad de que un resultado se encuentre fuera de los límites de $\pm 2\ s$ de la media. ¿Cuál es la probabilidad de que un resultado tenga una desviación negativa de la media mayor que -2σ?

6.7 Considere el siguiente conjunto de réplicas de mediciones:

*A	B	*C	D	*E	F
9.5	55.35	0.612	5.7	20.63	0.972
8.5	55.32	0.592	4.2	20.65	0.943
9.1	55.20	0.694	5.6	20.64	0.986
9.3		0.700	4.8	20.51	0.937
9.1			5.0		0.954

Para cada conjunto, calcule la *a)* media, *b)* mediana, *c)* rango, *d)* desviación estándar y *e)* coeficiente de variación.

6.8 Los valores aceptados para los conjuntos de datos en el problema 6.7 son: *conjunto A, 9.0; conjunto B, 55.33; *conjunto C, 0.630; conjunto D, 5.4; *conjunto E, 20.58; conjunto F, 0.965. Para la media de cada conjunto, calcule *a)* el error absoluto y *b)* el error relativo en partes por mil.

6.9 Estime la desviación absoluta y el coeficiente de variación para los resultados de los siguientes cálculos. Redondee cada resultado para que contenga únicamente dígitos significativos. Los números entre paréntesis son desviaciones estándar absolutas.

**a)* $y = 3.95(\pm 0.03) + 0.993(\pm 0.001) - 7.025(\pm 0.001) = -2.082$

b) $y = 15.57(\pm 0.04) + 0.0037(\pm 0.0001) + 3.59(\pm 0.08) = 19.1637$

**c)* $y = 29.2(\pm 0.3) \times 2.034(\pm 0.02) \times 10^{-17} = 5.93928 \times 10^{-16}$

d) $y = 326(\pm 1) \times \dfrac{740(\pm 2)}{1.964(\pm 0.006)} = 122{,}830.9572$

**e)* $y = \dfrac{187(\pm 6) - 89(\pm 3)}{1240(\pm 1) + 57(\pm 8)} = 7.5559 \times 10^{-2}$

f) $y = \dfrac{3.56(\pm 0.01)}{522(\pm 3)} = 6.81992 \times 10^{-3}$

6.10 Calcule la desviación estándar absoluta y el coeficiente de variación para los resultados de los siguientes cálculos. Redondee cada resultado para incluir solo las cifras significativas. Los números entre paréntesis son desviaciones estándar absolutas.

**a)* $y = 1.02(\pm 0.02) \times 10^{-8} - 3.54(\pm 0.2) \times 10^{-9}$

b) $y = 90.31(\pm 0.08) - 89.32(\pm 0.06) + 0.200(\pm 0.004)$

**c)* $y = 0.0040(\pm 0.0005) \times 10.28(\pm 0.02) \times 347(\pm 1)$

d) $y = \dfrac{223(\pm 0.03) \times 10^{-14}}{1.47(\pm 0.04) \times 10^{-16}}$

**e)* $y = \dfrac{100(\pm 1)}{2(\pm 1)}$

f) $y = \dfrac{1.49(\pm 0.02) \times 10^{-2} - 4.97(\pm 0.06) \times 10^{-3}}{27.1(\pm 0.7) + 8.99(\pm 0.08)}$

6.11 Calcule la desviación estándar absoluta y el coeficiente de variación de los resultados de los siguientes cálculos. Redondee cada valor para incluir solo las cifras significativas. Los números entre paréntesis son desviaciones estándar absolutas.

**a)* $y = \log[2.00(\pm 0.03) \times 10^{-4}]$

b) $y = \log[4.42(\pm 0.01) \times 10^{37}]$

**c)* $y = \text{antilog}[1.200(\pm 0.003)]$

d) $y = \text{antilog}[49.54(\pm 0.04)]$

6.12 Calcule la desviación estándar absoluta y el coeficiente de variación para los resultados de los siguientes cálculos. Redondee cada resultado para incluir solo cifras significativas. Los números entre paréntesis son desviaciones estándar absolutas.

**a)* $y = [4.17(\pm 0.03) \times 10^{-4}]^3$

b) $y = [2.936(\pm 0.002)]^{1/4}$

6.13 La desviación estándar al medir el diámetro d de una esfera es ± 0.02 cm. ¿Cuál es la desviación estándar en el volumen calculado V de la esfera si $d = 2.15$ cm?

6.14 El diámetro interno de un tanque cilíndrico abierto fue medido. Los resultados de cuatro mediciones independientes fueron 5.2, 5.7, 5.3 y 5.5 m. Las mediciones de la altura del tanque resultaron 7.9, 7.8 y 7.6 m. Calcule el volumen en litros del tanque y la desviación estándar del resultado.

***6.15** En una determinación volumétrica de un analito A, los datos obtenidos y sus desviaciones estándar fueron como sigue:

Lectura inicial de la bureta	0.19 mL	0.02 mL
Lectura final de la bureta	9.26 mL	0.03 mL
Masa de la muestra	45.0 mg	0.2 mg

A partir de los datos, encuentre el coeficiente de variación del resultado final para el %A que se obtiene al utilizar la siguiente ecuación y considerando que no hay incertidumbre en la masa equivalente.

% A = volumen del titulante × masa equivalente × 100%/masa de la muestra

6.16 En el capítulo 28 discutimos la espectrometría de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP). En dicho método, el número de átomos excitados a un nivel de energía particular es una función que depende fuertemente de la temperatura. Para un elemento con energía de excitacón E en joules (J), la señal S de emisión de ICP medida puede escribirse como

$$S = k' e^{-E/kT}$$

donde k' es una constante independiente de la temperatura, T es la temperatura absoluta en kelvin (K) y k es la constante de Boltzmann (1.3807×10^{-23} J K^{-1}). Para una temperatura promedio de ICP de 6500 K y para el Cu con una energía de excitación de 6.12×10^{-19} J, ¿qué tan preciso debe ser el control de la temperatura en el ICP para que el coeficiente de variación en la señal de emisión sea 1% o menor?

***6.17** En el capítulo 24, mostramos que la espectrometría cuantitativa de absorción molecular se basa en la ley de Beer, la cual puede escribirse como

$$-\log T = \varepsilon b c_X$$

donde T es la transmitancia de una disolución de un analito X, b es el espesor de la disolución que absorbente, c_X es la concentración molar de X y ε es una constante determinada experimentalmente. Al medir una serie de disoluciones estándar de X, εb resultó tener un valor de $3312(\pm 12)M^{-1}$, donde el número entre paréntesis es la desviación estándar absoluta.

Una disolución desconocida de X fue medida en una celda idéntica a la que se utilizó para determinar εb. Las réplicas del resultado fueron $T = 0.213$, 0.216, 0.208 y 0.214. Calcule *a)* la concentración molar del analito c_X, *b)* la desviación estándar absoluta del c_X y *c)* el coeficiente de variación de c_X.

6.18 El análisis de varias preparaciones del ion potasio produjo los siguientes datos:

Muestra	Porcentaje K^+
1	6.02, 6.04, 5.88, 6.06, 5.82
2	7.48, 7.47, 7.29
3	3.90, 3.96, 4.16, 3.96
4	4.48, 4.65, 4.68, 4.42
5	5.29, 5.13, 5.14, 5.28, 5.20

Las preparaciones fueron removidas aleatoriamente de la misma población.

a) Encuentre la media y desviación estándar s para cada muestra.
b) Obtenga el valor combinado $s_{combinada}$.
c) ¿Por qué es $s_{combinada}$ un mejor estimado de σ que la desviación estándar de cualquier muestra?

***6.19** Seis botellas de vino de la misma variedad fueron analizadas para determinar el contenido residual de azúcar; los resultados fueron:

Botella	Porcentaje (p/v) de Azúcar Residual
1	1.02, 0.84, 0.99,
2	1.13, 1.02, 1.17, 1.02
3	1.12, 1.32, 1.13, 1.20, 1.25
4	0.77, 0.58, 0.61, 0.72
5	0.73, 0.92, 0.90
6	0.73, 0.88, 0.72, 0.70

a) Evalúe la desviación estándar para cada conjunto de datos.
b) Combine los datos para obtener una desviación estándar absoluta para el método.

6.20 Nueve muestras de preparaciones ilícitas de heroína fueron analizadas por duplicado por medio del método de cromatografía de gases. Podemos considerar que las muestras fueron obtenidas aleatoriamente de la misma población. Combine los siguientes datos para establecer un estimado de σ para el procedimiento.

Muestra	Heroína, %	Muestra	Heroína, %
1	2.24, 2.27	6	1.07, 1.02
2	8.4, 8.7	7	14.4, 14.8
3	7.6, 7.5	8	21.9, 21.1
4	11.9, 12.6	9	8.8, 8.4
5	4.3, 4.2		

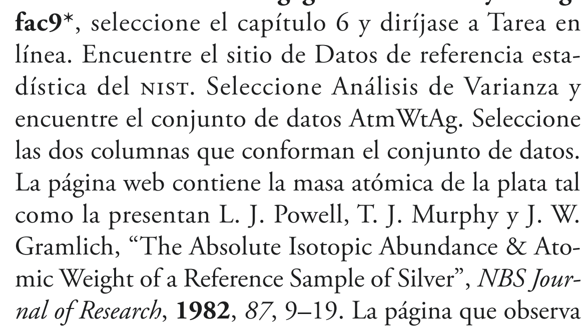
***6.21** Calcule un estimado combinado de σ a partir del siguiente análisis espetrofotométrico para ANT (ácido nitrilotriacético) en muestras de agua del río Ohio:

Muestra	ANT, ppb
1	13, 19, 12, 7
2	42, 40, 39
3	29, 25, 26, 23, 30

6.22  Visite **www.cengage.com/chemistry/skoog/fac9***, seleccione el capítulo 6 y seleccione Tarea en línea (*Web Works*). Ahí encontrará un vínculo al sitio de Datos de referencia estadística de la NIST. Encuentre el Archivo de datos y localice el apartado Sumario de estadística univariada (*Univariate Summary Statistics*) y seleccione el conjunto de datos Mavro. Este conjunto de datos es el resultado de un estudio del químico Radu Mavrodineaunu de NIST. El objetivo de su estudio fue determinar un valor de transmitancia certificada para un filtro óptico. Seleccione el archivo con formato ASCII. El conjunto de datos al final de la página contiene 50 valores de transmitancia recolectados por Mavrodineaunu. Una vez que tenga los datos en la pantalla, utilice el ratón para seleccionar únicamente los 50 valores de transmitancia y seleccione

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

Editar/Copiar (o utilice Ctrl-C) para colocar los datos en el portapapeles. Después inicie Excel con una hoja de cálculo nueva y seleccione Editar/Pegar (Ctrl-V) para insertar los datos en la columna B. Ahora, encuentre la media y desviación estándar y compare sus valores con los presentados cuando haga clic en los Valores certificados del sitio web del NIST. Asegúrese de aumentar el número de dígitos desplegados en la hoja de cálculo para que pueda comparar los valores. Comente cualquier diferencia entre sus resultados y los valores certificados. Sugiera posibles causas sobre las diferencias.

6.23  **Desafío:** Visite **www.cengage.com/chemistry/skoog/fac9***, seleccione el capítulo 6 y diríjase a Tarea en línea. Encuentre el sitio de Datos de referencia estadística del NIST. Seleccione Análisis de Varianza y encuentre el conjunto de datos AtmWtAg. Seleccione las dos columnas que conforman el conjunto de datos. La página web contiene la masa atómica de la plata tal como la presentan L. J. Powell, T. J. Murphy y J. W. Gramlich, "The Absolute Isotopic Abundance & Atomic Weight of a Reference Sample of Silver", *NBS Journal of Research*, **1982**, *87*, 9–19. La página que observa contiene 48 valores para la masa atómica de la plata, 24 determinados con un instrumento y 24 determinados con otro instrumento.

a) Primero vamos a importar los datos. Una vez que tenga los datos en la pantalla, seleccione Archivo/Guardar como…, y aparecerá Ag_Atomic_Wtt.dat en el campo de Nombre del archivo. Seleccione Guardar. Inicie Excel y seleccione Archivo/Abrir, asegúrese de que en el campo Tipo de archivos esté seleccionada la opción Todos los archivos (*.*). Localice Ag_Atomic_Wtt.dat, resalte el nombre del archivo y seleccione Abrir. Después de que aparezca el cuadro para importar textos, seleccione Delimitado y después Siguiente. En la siguiente ventana, asegúrese de que solo esté seleccionada la opción Espacio y baje hasta el final del archivo para asegurar que Excel haya colocado líneas verticales para separar las dos columnas de los datos de masa atómica; después seleccione Terminar. Los datos deben aparecer en la hoja de cálculo. Los datos de las primeras 60 filas estarán un poco desorganizados, pero a partir de la fila 61, los datos de la masa atómica deben aparecer en dos columnas de la hoja de cálculo. Es posible que tenga que cambiar los rótulos del Número de instrumento para que corresponda con las dos columnas.

b) Ahora, encuentre la media y la desviación estándar de los dos conjuntos de datos. Determine también el coeficiente de variación de cada dato.

c) A continuación, encuentre la desviación estándar combinada de los dos conjuntos de datos y compare su valor con el valor de la desviación estándar residual certificada que se despliega al seleccionar Valores certificados en el sitio web del NIST. Asegúrese de aumentar el número de dígitos desplegado en la pantalla para poder compararlos todos.

d) Compare su suma de cuadrados de las desviaciones de las dos medias con el valor del NIST para la suma de cuadrados certificada (en el apartado de instrumento). Comente cualquier diferencia que encuentre entre sus resultados y los valores certificados y sugiera posibles razones sobre las diferencias.

e) Compare los valores de la media para los dos conjuntos de datos para la masa atómica de la plata con el valor actualmente aceptado. Considere que el valor aceptado actualmente sea el valor verdadero, determine el error absoluto y el error relativo en porcentaje.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

Tratamiento y evaluación estadísticos de los datos



CAPÍTULO 7

Las consecuencias de cometer errores en un análisis estadístico son comparables con aquellas de cometer errores en un procedimiento judicial. La fotografía muestra la portada de Norman Rockwell *Saturday Evening Post, The holdout,* de febrero 14 de 1959. Uno de los 12 jurados no está de acuerdo con el resto, los cuales tratan de convencerlo. En la sala de jurados se pueden cometer dos tipos de errores: una persona inocente puede ser condenada o una persona culpable puede ser dejada en libertad. En el sistema de justicia norteamericano se considera más grave declarar culpable a una persona inocente que dejar en libertad a una persona culpable.

De manera similar, en las pruebas estadísticas para determinar si dos cantidades son iguales se pueden cometer también dos tipos de errores. Un error de tipo I ocurre cuando se rechaza la hipótesis de que dos cantidades son estadísticamente idénticas. Un error de tipo II ocurre cuando aceptamos que son iguales cuando en realidad no son estadísticamente idénticas. Las características de estos errores en las pruebas estadísticas y la manera en la que se pueden minimizar son algunos de los temas que se tratan en este capítulo.



© Cortesía de la Norman Rockwell Family Agency

Los científicos llevan a cabo análisis estadísticos de sus datos para evaluar la calidad de las mediciones experimentales, para probar diferentes hipótesis y para desarrollar modelos que describan dichos resultados experimentales. Las técnicas para crear los modelos matemáticos que se utilizan durante la calibración y para otros propósitos se discuten en el capítulo 8. En este capítulo se consideran varias de las aplicaciones más comunes del tratamiento estadístico de datos. Algunas de estas aplicaciones incluyen:

1. Determinar un intervalo numérico alrededor de la media de los resultados de un conjunto de réplicas dentro del cual se pueda esperar que se encuentre la media poblacional con una cierta probabilidad. Este intervalo se denomina **intervalo de confianza**. Éste se relaciona con la desviación estándar de la media.
2. Determinar el número de mediciones de las réplicas que se necesitan para asegurar que la media de un experimento caiga dentro de cierto intervalo con un nivel dado de probabilidad.
3. Estimar la probabilidad de que *a)* una media experimental y un valor real o *b)* dos medias experimentales sean diferentes, es decir, se estima si la diferencia es real o simplemente es el resultado de un error aleatorio. Esta prueba es en particular importante para descubrir errores sistemáticos de método y para determinar si dos muestras provienen de la misma fuente.
4. Determinar a un nivel de probabilidad dado si la precisión de dos conjuntos de mediciones es diferente.
5. Comparar las medias de más de dos muestras para determinar si las diferencias entre las medias son reales o son el resultado de errores aleatorios. Este proceso se conoce como **análisis de varianza.**
6. Decidir si se rechaza o se conserva un resultado que parece ser un dato atípico en un conjunto de mediciones.

7A INTERVALOS DE CONFIANZA

En la mayoría de los análisis químicos cuantitativos, el valor real de la media μ no se puede determinar, ya que se requeriría un número inmenso (que tiende a infinito) de mediciones. Sin embargo, con ayuda de la estadística se puede establecer un intervalo que rodea a la media $\bar{x}$ determinada experimentalmente dentro del cual se espera que se encuentre la media poblacional μ con un cierto grado de probabilidad. Este intervalo se conoce como **intervalo de confianza**. Algunas veces los límites del intervalo se conocen como **límites de confianza**. Por ejemplo, podemos decir que es 99% probable que la media verdadera de la población para un conjunto de mediciones de potasio se encuentre en el intervalo 7.25 ± 0.15% de K. Por lo tanto, la probabilidad de que la media se encuentre dentro del intervalo de 7.10 a 7.40% de potasio es de 99%.

El **intervalo de confianza** para la media es el rango de valores dentro del cual la media μ de la población se espera encontrar a un cierta probabilidad.

La amplitud del intervalo de confianza se calcula a partir de la desviación estándar muestral y depende de cuán bien la desviación estándar muestral s estima a la desviación estándar poblacional σ. Si s es una buena estimación de σ, el intervalo de confianza puede ser más estrecho que si la estimación de σ se basa únicamente en los valores de unas cuantas mediciones.

7A.1 Determinación del intervalo de confianza cuando σ es conocida o cuando s es una buena estimación de σ

La **figura 7.1** muestra una serie de cinco curvas de error normal. En cada una, la frecuencia relativa se grafica como una función de una cantidad z (véase la ecuación 6.2, página 100), que es la desviación de la media *dividida entre la desviación estándar poblacional*. Las áreas sombreadas en cada gráfica se encuentran entre los valores $-z$ y $+z$ que se indican a la izquierda y a la derecha, respectivamente, de las curvas. Los números que se encuentran dentro de las áreas sombreadas son el porcentaje del área total bajo la curva que está incluido entre estos valores de z. Por ejemplo, como se muestra en la curva *a)*, 50% del área bajo cualquier curva gaussiana se localiza entre -0.67σ y $+0.67\sigma$. Siguiendo con las curvas *b)* y *c*), se puede observar que 80% del área cae entre -1.28σ y $+1.28\sigma$ y 90% entre $-1.64\,\sigma$ y $+1.64\sigma$. Las relaciones como estas nos permiten definir un intervalo de valores alrededor del resultado de una medición dentro de los cuales se puede esperar que se encuentre la media verdadera con una cierta probabilidad, *siempre y cuando se tenga una estimación razonable para* σ. Por ejemplo, si tenemos un resultado x de un conjunto de datos con una desviación estándar de σ, se puede suponer que se va a encontrar 90 de 100 veces a la media verdadera μ dentro del intervalo $x \pm 1.64\sigma$ (véase la figura 7.1*c*). Tal probabilidad se llama **nivel de confianza** (NC). En el ejemplo de la figura 7.1*c*, el nivel de confianza es de 90% y el **intervalo de confianza** es de -1.64σ a $+1.64\sigma$. La probabilidad de que un resultado esté *fuera* del intervalo de confianza se llama de manera general **nivel de significancia**.

El **nivel de confianza** es la probabilidad de que la verdadera media se encuentre dentro de un cierto intervalo y a menudo se expresa como un porcentaje.

Cuando se hace una sola medición x de una distribución con σ conocida, podemos decir que la media verdadera debería encontrarse en el intervalo $x \pm z\sigma$ con una probabilidad que depende de z. Esta probabilidad es de 90% cuando $z = 1.64$, 95% cuando $z = 1.96$ y 99% cuando $z = 2.58$, como se muestra en la figura 7.1*c*, *d* y *e*. Se puede definir una expresión para el intervalo de confianza (IC) de la media verdadera basada en la medición de un solo valor de x reordenando la ecuación 6.2 (recuerde que z puede tener valores positivos o negativos). Por lo tanto,

$$\text{IC para } \mu = x \pm z\sigma \tag{7.1}$$

Raramente, sin embargo, también se estima la media verdadera a partir de una sola medición. En este caso se usa la media experimental $\bar{x}$ de N mediciones como una mejor estimación de μ. En este caso, se reemplaza x en la ecuación 7.1 con $\bar{x}$ y σ, con el error estándar de la media, $\sigma/\sqrt{N}$; en otras palabras,

$$\text{IC para } \mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} \tag{7.2}$$

TABLA 7.1

Niveles de confianza para varios valores de z

Nivel de confianza %	z
50	0.67
68	1.00
80	1.28
90	1.64
95	1.96
95.4	2.00
99	2.58
99.7	3.00
99.9	3.29

TABLA 7.2

Tamaño del intervalo de confianza como función del número de mediciones promediadas

Número de mediciones promediadas	Tamaño relativo del intervalo de confianza
1	1.00
2	0.71
3	0.58
4	0.50
5	0.45
6	0.41
10	0.32

Los valores de z a diferentes niveles de confianza se pueden observar en la **tabla 7.1**, y el tamaño relativo del intervalo de confianza como función de N se muestra en la **tabla 7.2**. La forma para calcular intervalos de confianza se muestra en el ejemplo 7.1. El número de mediciones necesarias para alcanzar un cierto grado de confianza se calcula en el ejemplo 7.2.

EJEMPLO 7.1

Determine los intervalos de confianza a 80 y 95% para *a)* la primera entrada (1108 mg/L de glucosa) del ejemplo 6.2 (página 107) y *b)* el valor medio (1100.3 mg/L) para el mes 1 del mismo ejemplo. Suponga que en ambos casos $s = 19$ es una buena estimación de σ.

Solución

a) A partir de la tabla 7.1 se puede decir que $z = 1.28$ y 1.96 para los niveles de confianza a 80 y 95%, respectivamente. Sustituyendo en la ecuación 7.1, tenemos

$$80\%\ \text{IC} = 1108 \pm 1.28 \times 19 = 1108 \pm 24.3\ \text{mg/L}$$

$$95\%\ \text{IC} = 1108 \pm 1.96 \times 19 = 1108 \pm 37.2\ \text{mg/L}$$

De estos cálculos podemos concluir que es 80% probable que μ, la media poblacional (y, en *ausencia de un error determinado*, el valor real), se encuentre dentro de un intervalo de 1083.7 a 1132.3 mg/L de glucosa. Más aún, hay una probabilidad de 95% de que μ se encuentre en el intervalo entre 1070.8 y 1145.2 mg/L de glucosa.

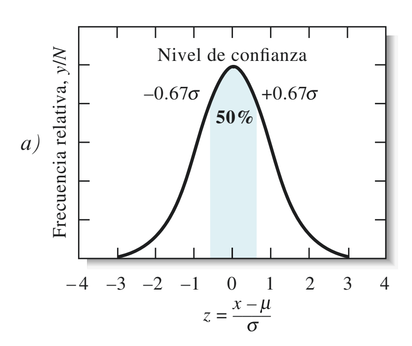
b) En relación con las siete mediciones,

$$80\%\ \text{IC} = 1100.3 \pm \frac{1.28 \times 19}{\sqrt{7}} = 1100.3 \pm 9.2\ \text{mg/L}$$

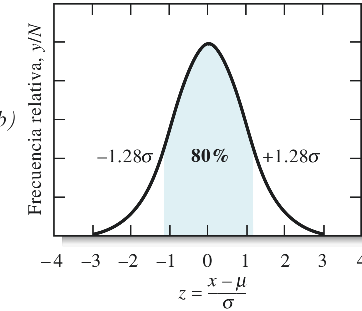
$$95\%\ \text{IC} = 1100.3 \pm \frac{1.96 \times 19}{\sqrt{7}} = 1100.3 \pm 14.1\ \text{mg/L}$$

Por lo tanto, a partir de la media experimental ($\bar{x} = 1100.3$ mg/L), se puede concluir que hay una probabilidad de 80% de que μ se encuentre en el intervalo entre 1091.1 y 1109.5 mg/L de glucosa y una probabilidad de 95% de que se encuentre entre 1086.2 y 1114.4 mg/L de glucosa. Note que los intervalos son considerablemente más pequeños cuando se usa la media experimental, en lugar de un solo valor.

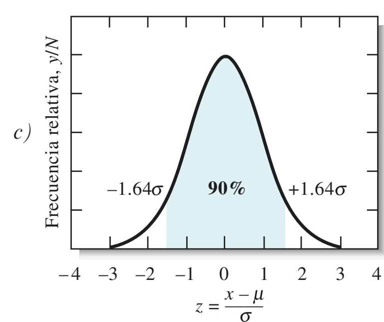
a)



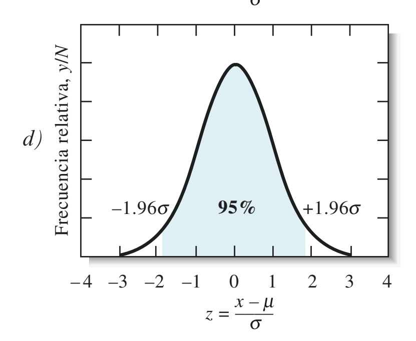
b)



c)



d)



e)

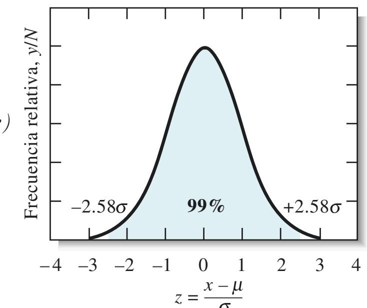


Figura 7.1 Áreas bajo una curva de Gauss para diferentes valores de $\pm z$.

EJEMPLO 7.2

¿Cuántas mediciones de las réplicas habría que hacer del mes 1 en el ejemplo 6.2 para reducir el intervalo de confianza de 95% a 1100.3 ± 10.0 mg/L de glucosa?

Solución

Se busca que la expresión $\pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$ sea igual a ±10.0 mg/L de glucosa.

$$\frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = \frac{1.96 \times 19}{\sqrt{N}} = 10.0$$

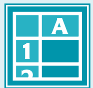
$$\sqrt{N} = \frac{1.96 \times 19}{10.0} = 3.724$$

$$N = (3.724)^2 = 13.9$$

Se puede concluir que se necesitan 14 mediciones para tener una probabilidad un poco mejor a 95% de que la media poblacional se encuentre a ±10 mg/L de glucosa de la media experimental.

La ecuación 7.2 nos indica que el intervalo de confianza para un análisis se puede reducir a la mitad promediando cuatro mediciones. Dieciséis mediciones reducirían el intervalo por un factor de cuatro, y así sucesivamente. De manera rápida se llega a un punto de ventajas decrecientes en la obtención de datos adicionales. Por lo general se aprovecha la ganancia relativamente grande obtenida al promediar cuatro o más mediciones, aunque rara vez se tiene el tiempo y la cantidad de muestra requeridos para obtener intervalos de confianza más estrechos mediante mediciones adicionales de las réplicas.

Es esencial tener en mente que los intervalos de confianza basados sobre la ecuación 7.2 aplican únicamente *en ausencia de sesgos y solo si se puede suponer que s es una buena aproximación de* σ. Se indicará que s es una buena aproximación de σ utilizando el símbolo $s \rightarrow \sigma$ (s se aproxima a σ).



Resumen de hoja de cálculo En el capítulo 2 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, se explora el uso de la función de Excel INTERVALO.CONFIANZA() para obtener los intervalos de confianza cuando σ es conocida. Los intervalos de confianza a 80 y 95% se obtienen a partir de los datos en el ejemplo 7.1.

7A.2 Cómo encontrar el intervalo de confianza cuando σ es desconocida

Comúnmente, las limitantes en el tiempo y la cantidad de muestra disponible evitan que se hagan suficientes mediciones para suponer que s es una buena estimación de σ. En este caso, un solo conjunto de mediciones de las réplicas debe proporcionar no solamente una media, sino también una estimación de la precisión. Como se indicó antes, la s calculada de un conjunto pequeño de datos puede ser bastante incierta. Por lo tanto, los intervalos de confianza son necesariamente más amplios cuando se tiene que usar un valor de s de una muestra pequeña como estimación de σ.

El estadístico t se conoce de manera general como **t de Student**. Student fue el nombre utilizado por W. S. Gossett como seudónimo para escribir el artículo clásico sobre t, que apareció en 1908 (véase el artículo 7.1).

Para poder explicar la variabilidad de s, se usa el importante parámetro estadístico t, el cual se define exactamente de la misma manera que z (ecuación 6.2), excepto que la s se sustituye por σ. Para una sola medición que da un resultado x, se puede definir t como

$$= \frac{x - \mu}{s} \qquad (7.3)$$

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

TABLA 7.3

Valores de t a distintos niveles de probabilidad

Grados de libertad	80%	90%	95%	99%	99.9%
1	3.08	6.31	12.7	63.7	637
2	1.89	2.92	4.30	9.92	31.6
3	1.64	2.35	3.18	5.84	12.9
4	1.53	2.13	2.78	4.60	8.61
5	1.48	2.02	2.57	4.03	6.87
6	1.44	1.94	2.45	3.71	5.96
7	1.42	1.90	2.36	3.50	5.41
8	1.40	1.86	2.31	3.36	5.04
9	1.38	1.83	2.26	3.25	4.78
10	1.37	1.81	2.23	3.17	4.59
15	1.34	1.75	2.13	2.95	4.07
20	1.32	1.73	2.09	2.84	3.85
40	1.30	1.68	2.02	2.70	3.55
60	1.30	1.67	2.00	2.62	3.46
∞	1.28	1.64	1.96	2.58	3.29

Para la media de N mediciones,

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s/\sqrt{N}} \tag{7.4}$$

De la misma manera que z en la ecuación 7.1, t depende del nivel de confianza deseado. Sin embargo, t también depende del número de grados de libertad en el cálculo de s. La **tabla 7.3** muestra los valores de t relativos para unos cuantos grados de libertad. Tablas más extensas se pueden encontrar en manuales matemáticos y estadísticos. Note que t se aproxima a z a medida que el número de grados de libertad se vuelve más grande.

El intervalo de confianza para la media $\bar{x}$ de un número N de mediciones de las réplicas se puede calcular a partir de t utilizando la ecuación 7.5, la cual es similar a la ecuación 7.2:

$$\text{IC para } \mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \tag{7.5}$$

El uso del estadístico t con los intervalos de confianza se muestra en el ejemplo 7.3.

ARTÍCULO 7.1

W. S. Gossett (*Student*)

William Gossett nació en Inglaterra en 1876. Estudió en el Nuevo Colegio de Oxford, donde obtuvo grados tanto en química como en matemáticas. Después de su graduación en 1899, Gossett obtuvo un puesto en la cervecería Guinness en Dublín, Irlanda. En 1906, pasó un tiempo en el University College en Londres, donde estudió con el estadístico Karl Pearson, el cual se hizo famoso por su trabajo sobre el coeficiente de correlación. Mientras estuvo en el University College, Gosset estudió los límites de las distribuciones de Poisson y binomial, la distribución de la media y la desviación estándar, entre muchos otros temas. Cuando regresó a la cervecería, empezó sus estudios clásicos en datos de muestras pequeñas mientras trabajaba en el área de control de calidad. Dado que Guiness no permitía que sus empleados publicaran sus datos, Gossett empezó a publicar sus resultados bajo el seudónimo de *Student*. Su trabajo más importante sobre la prueba de t se desarrolló

(continúa)



W. S. Gossett (*Student*)

para determinar cuán cercanos estaban los contenidos de levadura y alcohol en varios lotes de cerveza Guiness a las cantidades estándar establecidas por la cervecería. Descubrió la distribución t a través de estudios matemáticos y empíricos con números aleatorios. Su artículo clásico sobre la prueba t fue publicado bajo el seudónimo *Student* en *Biometrika*, **1908**, *6*, 1. El estadístico t se conoce ahora con el nombre de ***t* de Student**. El trabajo de Gosset es un testimonio de la relación que existe entre la ciencia práctica (control de calidad de la cerveza) y la investigación teórica (estadística de muestras pequeñas).

EJEMPLO 7.3

Un químico clínico obtuvo los siguientes datos para el contenido de alcohol en una muestra de sangre: C_2H_5OH: 0.084, 0.089 y 0.079. Calcule el intervalo de confianza a 95% para la media suponiendo que *a)* los tres resultados obtenidos son el único indicativo de la precisión del método y que *b)* a partir de la experiencia previa sobre el método se sabe que la desviación estándar del método es $s = 0.005\%$ C_2H_5OH y es una buena estimación de σ.

Solución

a) $\sum x_i = 0.084 + 0.089 + 0.079 = 0.252$

$$\sum x_i^2 = 0.007056 + 0.007921 + 0.006241 = 0.021218$$

$$s = \sqrt{\frac{0.021218 - (0.252)^2/3}{3 - 1}} = 0.0050\%\ C_2H_5OH$$

Aquí, $\bar{x} = 0.252/4 = 0.084$. La tabla 7.3 indica que $t = 4.30$ para dos grados de libertad y a un nivel de confianza de 95%. Por lo tanto, utilizando la ecuación 7.5,

$$95\%\ \text{IC} = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} = 0.084 \pm \frac{4.30 \times 0.0050}{\sqrt{3}}$$

$$= 0.084 \pm 0.012\%\ C_2H_5OH$$

b) Dado que $s = 0.0050\%$ es una buena estimación de σ, se pueden utilizar z y la ecuación 7.2

$$95\%\ \text{IC} = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = 0.094 \pm \frac{1.96 \times 0.0050}{\sqrt{3}}$$

$$= 0.084 \pm 0.006\%\ C_2H_5OH$$

Note que un conocimiento seguro de σ disminuye el intervalo de confianza en una cantidad significativa aun cuando s y σ sean idénticas.

7B AUXILIARES ESTADÍSTICOS DE LAS PRUEBAS DE HIPÓTESIS

Las pruebas de hipótesis son la base de muchas decisiones que se toman en la ciencia y en la ingeniería. Para explicar una observación se propone un modelo hipotético, el cual tiene que ser probado experimentalmente para determinar su validez. Las pruebas de hipótesis que se describen en este texto se usan para determinar si los resultados de tales experimentos sustentan dicho modelo. Si los resultados no sustentan el modelo, se rechaza la hipótesis y se busca una nueva. Por otro lado, si se encuentra que los resultados sustentan el modelo, dicho modelo hipotético sirve entonces como base para experimentos posteriores. Cuando la hipótesis es sustentada por suficientes datos experimentales, es reconocida como una teoría útil hasta el momento en el que se obtienen datos nuevos que la refutan.

Los resultados experimentales rara vez concuerdan *exactamente* con aquellos predichos a partir de un modelo teórico. Como resultado, los científicos y los ingenieros deben juzgar a menudo si la diferencia numérica es resultado de una diferencia real (un error sistemático) o es consecuencia de errores aleatorios inevitables en todas las mediciones. Las pruebas estadísticas son útiles para afinar estos juicios.

Las pruebas de este tipo utilizan una **hipótesis nula**, la cual supone que las cantidades numéricas que están siendo comparadas son, de hecho, las mismas. Después se utiliza una distribución de probabilidad para calcular la probabilidad de que las diferencias observadas se deban a un error aleatorio. Usualmente, si la diferencia observada es mayor o igual que la diferencia que ocurriría al azar en cinco de cada 100 veces (con un nivel de significancia de 0.05), la hipótesis nula se considera cuestionable y la diferencia se juzga como significativa. Otros niveles de significancia, como 0.01 (1%) o de 0.001 (0.1%), también se pueden adoptar, dependiendo del grado de certeza que se busca tener en un juicio. Cuando se expresa el nivel de significancia como una fracción, se le da generalmente el símbolo α. El nivel de confianza NC, expresado como porcentaje, se relaciona con α por la expresión $\text{NC} = (1 - \alpha) \times 100\%$.

Una **hipótesis nula** postula que dos o más cantidades observadas son la misma.

Ejemplos específicos de las pruebas de hipótesis que utilizan los científicos incluyen por lo común la comparación de 1) la media de un conjunto de datos experimentales frente a lo que se considera el valor real, 2) la media contra un valor de corte (umbral) y 3) las medias y desviaciones estándar de dos o más conjuntos de datos. Las secciones siguientes consideran algunos de los métodos más utilizados para hacer estas comparaciones. En la sección 7C se tratan las comparaciones entre dos o más medias (análisis de varianza).

7B.1 Comparación de una media experimental con un valor conocido

Hay muchos casos en los que un científico o ingeniero necesita comparar la media de un conjunto de datos con un valor conocido. En muchos casos, el valor conocido es el valor real o aceptado basado en el conocimiento o la experiencia previos. Un ejemplo de esto es el comparar los valores medidos de colesterol con el valor certificado por el NIST en una muestra estándar de referencia de suero. En otras situaciones, el valor conocido puede ser predicho a partir de la teoría o puede ser un valor umbral utilizado para tomar decisiones sobre la presencia o ausencia de un constituyente. Un ejemplo de un valor de este tipo se da al comparar el nivel medido de mercurio en una muestra de atún aleta azul contra un nivel de toxicidad utilizado como valor umbral. En todos estos casos se utiliza una **prueba de hipótesis** estadística para derivar conclusiones sobre la población media μ y su cercanía con el valor conocido, el cual se denomina μ_0.

En una prueba de hipótesis se consideran siempre dos posibles resultados contradictorios: la primera, la hipótesis nula H_0, afirma que $\mu = \mu_0$; la segunda, la hipótesis alternativa H_a, puede ser expresada de distintas maneras. Se puede rechazar la hipótesis nula a

favor de H_a si μ es diferente de μ_0 ($\mu \neq \mu_0$). Otra hipótesis alternativa es que $\mu > \mu_0$ o $\mu < \mu_0$. Como primer ejemplo, vamos a suponer que estamos interesados en determinar si la concentración de plomo en una descarga de agua industrial excede el límite máximo permisible de 0.05 ppm. La prueba de hipótesis se expresaría como:

$$H_0: \mu = 0.05 \text{ ppm}$$
$$H_a: \mu > 0.05 \text{ ppm}$$

Ahora bien, suponga que con una serie de experimentos llevados a cabo durante un periodo de varios años se logró determinar que el nivel medio de plomo en el agua de desecho industrial es de 0.02 ppm. Sin embargo, recientemente se hicieron cambios en los procesos industriales y se sospecha que el nivel medio de plomo es ahora diferente de 0.02 ppm. En este caso, no interesa si el nivel es mayor o menor que 0.02 ppm. La prueba de hipótesis se expresaría de la siguiente manera:

$$H_0: \mu = 0.02 \text{ ppm}$$
$$H_a: \mu \neq 0.02 \text{ ppm}$$

Para poder aplicar la prueba estadística se debe implementar un procedimiento de prueba. Los elementos cruciales de un procedimiento de prueba son la formación de un estadístico de prueba apropiado y la identificación de una región de rechazo. El estadístico de prueba se formula a partir de los datos que serán la base para decidir si se va a aceptar o a rechazar H_0. La región de rechazo está formada por todos aquellos valores del estadístico de prueba para los cuales se va a rechazar H_0. La hipótesis nula se rechaza si la prueba estadística cae dentro de la región de rechazo. Para pruebas que involucran una o más medias, el estadístico de prueba puede ser el estadístico z si se tiene un gran número de mediciones o si conocemos σ. Sin embargo, por lo común se usa el estadístico t cuando hay un número pequeño de mediciones con una σ desconocida. Siempre que haya duda se debe emplear el estadístico t.

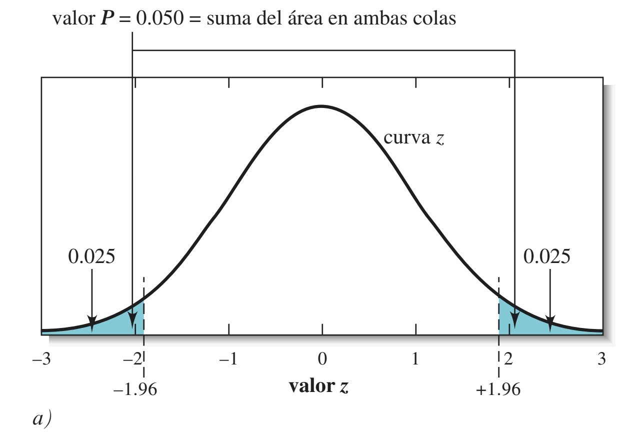
Prueba z con muchas muestras

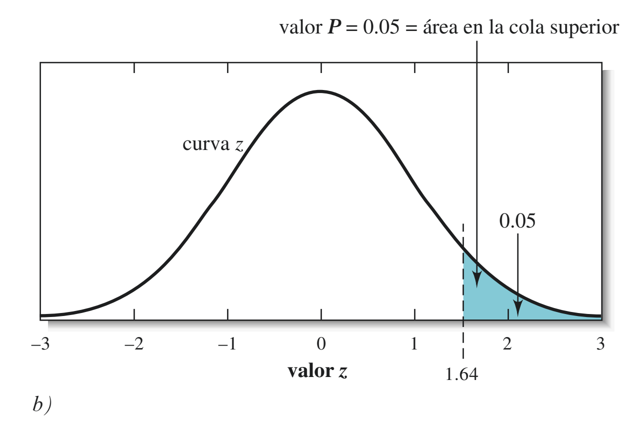
Si se cuenta con un gran número de resultados de tal manera que s es una buena estimación de σ, se puede emplear la prueba z. El procedimiento utilizado se resume a continuación:

1. Exprese la hipótesis nula: H_0: $\mu = \mu_0$
2. Exprese el estadístico de prueba: $z = \dfrac{\bar{x} - \mu_0}{\sigma/\sqrt{N}}$
3. Exprese la hipótesis alternativa H_a y determine la región de rechazo

   Para H_a: $\mu \neq \mu_0$, se rechaza H_0 si $z \geq z_{crít}$ o si $z \leq -z_{crít}$ (prueba de dos colas)
   Para H_a: $\mu > \mu_0$, se rechaza H_0 si $z \geq z_{crít}$ (prueba de una cola)
   Para H_a: $\mu < \mu_0$, se rechaza H_0 si $z \leq -z_{crít}$ (prueba de una cola)

Las regiones de rechazo se ilustran en la **figura 7.2** para un nivel de confianza de 95%. Note que para H_a: $\mu \neq \mu_0$ se pueden rechazar tanto los valores positivos como negativos de z que excedan el valor crítico. Esto se conoce como prueba de **dos colas** dado que se puede rechazar los resultados que se encuentren en cualquiera de las dos colas de la distribución. Para el nivel de confianza de 95%, la probabilidad de que z exceda $z_{crít}$ es de 0.025 en cada cola o 0.05 en total. Por lo tanto, hay un 5% de probabilidad de que el error aleatorio provoque un valor de $z \geq z_{crít}$ o $z \leq -z_{crít}$. El nivel de significancia global es $\alpha = 0.05$. Según la tabla 7.1, el valor crítico de z es de 1.96 para este caso.





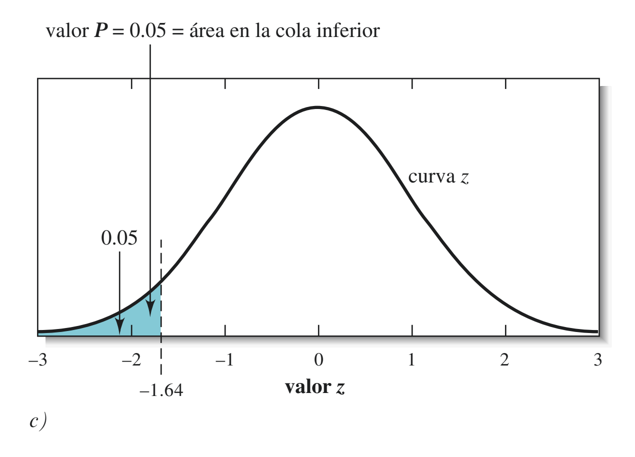


Figura 7.2 Regiones de rechazo para un nivel de confianza de 95%. *a*) Prueba de dos colas para H_a: $\mu \neq \mu_0$. Note que el valor crítico para z es de 1.96, como en la figura 7.1. *b*) Prueba de una cola para H_a: $\mu > \mu_0$. El valor crítico de z es 1.64, de tal manera que 95% del área está a la izquierda de $z_{crít}$ y 5% está a la derecha. *c*) Prueba de una cola para H_a: $\mu < \mu_0$. El valor crítico es de nuevo 1.64, de tal manera que 5% del área se encuentra a la izquierda de $-z_{crít}$.

Si nuestra hipótesis alternativa es H_a: $\mu > \mu_0$, se dice que la prueba es de **una cola**. En este caso, se puede rechazar únicamente cuando el valor de $z \geq z_{crít}$. Ahora, para un nivel de confianza de 95%, queremos que la probabilidad de que z exceda $z_{crít}$ sea de 5% o que la probabilidad total en ambas colas sea de 10%. El nivel de significancia general sería de $\alpha = 0.10$, y el valor crítico que se obtiene de la tabla 7.1 es 1.64. De manera similar, si la hipótesis alternativa es $\mu < \mu_0$, el rechazo es factible únicamente cuando $z \leq -z_{crít}$. El valor crítico de z es de nuevo 1.64 con esta prueba de una cola.

El ejemplo 7.4 ilustra el uso de la prueba z para determinar si la media de 35 valores concuerda con un valor teórico.

EJEMPLO 7.4

Una clase de 30 estudiantes determinó que la energía de activación de una reacción química era de 116 kJ mol^{-1} (valor medio) con una desviación estándar de 22 kJ mol^{-1}. ¿Concuerdan estos datos con el valor reportado en la bibliografía de 129 kJ mol^{-1} *a)* a un nivel de confianza de 95% y *b)* a un nivel de confianza de 99%? Estime la probabilidad de obtener una media igual al valor de los estudiantes.

Solución

Se tienen suficientes valores, por lo que s debería ser una buena estimación de σ. El valor de μ_0 corresponde al valor reportado en la bibliografía, que es de 129 kJ mol^{-1}, de tal manera que la hipótesis nula es que $\mu = 129$ kJ mol^{-1}. La hipótesis alternativa es que $\mu \neq 129$ kJ mol^{-1}. Esta es, por lo tanto, una prueba de dos colas. A partir de la tabla 7.1, $z_{crít} = 1.96$ para un nivel de confianza de 95% y $z_{crít} = 2.58$ para un nivel de confianza de 99%. El estadístico de prueba se calcula como sigue:

$$z = \frac{\bar{x} - \mu_0}{\sigma/\sqrt{N}} = \frac{116 - 129}{22/\sqrt{30}} = -3.27$$

Dado que $z \leq -1.96$, se rechaza la hipótesis nula al nivel de confianza de 95%. Note que, dado que $z \leq -2.58$, también se rechaza H_0 al nivel de confianza de 99%. Para poder estimar la probabilidad de obtener un valor medio de $\mu = 116$ kJ mol^{-1}, primero se debe encontrar la probabilidad de obtener un valor z de 3.27. Como se muestra en la tabla 7.1, se puede observar que la probabilidad de obtener un valor de z así de grande debido a un error aleatorio es de solo 0.2%. Todos estos resultados nos llevan a concluir que la media de los estudiantes es diferente del valor reportado en la bibliografía y no solo es el resultado de un error aleatorio.

Prueba t con muestras poco numerosas

Cuando se tiene un pequeño número de resultados, se usa un procedimiento similar a la prueba z, con la excepción de que el estadístico de prueba que se emplea es el estadístico t. De nuevo, se prueba la hipótesis de que H_0: $\mu = \mu_0$, donde μ_0 es un valor específico de μ el cual puede ser un valor aceptado, un valor teórico o un valor umbral. El procedimiento se desarrolla como se muestra a continuación:

1. Exprese la hipótesis nula H_0: $\mu = \mu_0$
2. Formule el estadístico: $t = \dfrac{\bar{x} - \mu_0}{s/\sqrt{N}}$ de prueba
3. Exprese la hipótesis alternativa H_a y determine la región de rechazo
   Para H_a: $\mu \neq \mu_0$, se rechaza H_0 si $t \geq t_{crit}$ o si $t \leq -t_{crit}$ (prueba de dos colas)
   Para H_a: $\mu > \mu_0$, se rechaza H_0 si $t \geq t_{crit}$ (prueba de una cola)
   Para H_a: $\mu < \mu_0$, se rechaza H_0 si $t \leq -t_{crit}$ (prueba de una cola)

Como una manera de ejemplificar lo anterior, considere determinar el error sistemático en un método analítico. En este caso, se analiza una muestra de composición exactamente conocida, como un material estándar de referencia. La determinación del analito en el material proporciona una media experimental que es una buena estimación de la media poblacional. Si el método analítico no tuviera error sistemático, o sesgos, los errores aleatorios generarían una distribución de frecuencia como la de la curva A en la **figura 7.3**. El método B tiene cierto error sistemático tal que $\bar{x}_B$, que estima a μ_B, es diferente del valor aceptado μ_0. El sesgo está dado por

$$\text{Sesgo} = \mu_B - \mu_0 \tag{7.6}$$

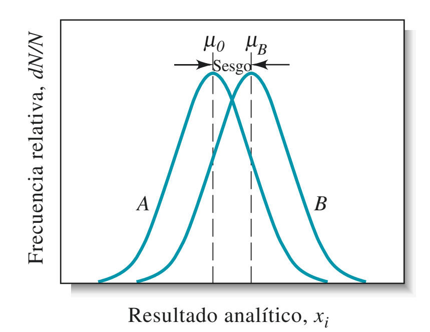


Figura 7.3 Ejemplo del error sistemático en un método analítico. La curva A es la distribución de frecuencia para el valor aceptado por un método sin sesgo. La curva B ilustra la distribución de frecuencia para los resultados obtenidos por un método que podría tener un sesgo significativo debido a un error sistemático.

Al hacer pruebas para determinar el sesgo, no se sabe de manera inicial si la diferencia entre la media experimental y el valor aceptado se debe a un error aleatorio o a un error sistemático. La prueba t se usa para determinar cuán significativa es la diferencia. El ejemplo 7.5 muestra el uso de una prueba t para determinar si hay sesgo en un método.

EJEMPLO 7.5

Un nuevo procedimiento para la determinación rápida de azufre en querosenos se probó en una muestra por cuyo método de preparación se sabía que contenía 0.123% de S ($\mu_0 = 0.123\%$ S). Los resultados para el % S fueron 0.112, 0.118, 0.115 y 0.119. ¿Indican los datos la presencia de un sesgo en el método a un nivel de confianza de 95%?

Solución

La hipótesis nula es H_0: $\mu = 0.123\%$ de S, y la hipótesis alternativa es H_a: $\mu = 0.123\%$ de S.

$$\sum x_i = 0.112 + 0.118 + 0.115 + 0.119 = 0.464$$

$$\bar{x} = 0.464/4 = 0.116\% \text{ S}$$

$$\sum x_i^2 = 0.012544 + 0.013924 + 0.013225 + 0.014161 = 0.53854$$

$$s = \sqrt{\frac{0.053854 - (0.464)^2/4}{4 - 1}} = \sqrt{\frac{0.000030}{3}} = 0.0032\% \text{ S}$$

El estadístico de prueba se puede calcular como se muestra a continuación:

$$t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{s/\sqrt{N}} = \frac{0.116 - 0.123}{0.032/\sqrt{4}} = -4.375$$

A partir de la tabla 7.3 se encontró que el valor crítico de t para tres grados de libertad y un nivel de confianza de 95% es de 3.18. Dado que $t \leqslant -3.18$, se puede concluir que existe una diferencia significativa a un nivel de confianza de 95% y que, por lo tanto, hay sesgo en el método. Note que si se hiciera esta prueba a un nivel de confianza de 99%, $t_{\text{crít}} = 5.84$ (tabla 7.3). Dado que $t = -4.375$ es mayor que -5.84, se aceptaría la hipótesis nula a un nivel de confianza de 99% y se concluiría que no hay diferencia entre los valores experimentales y los valores aceptados. Note que en este caso el resultado depende del nivel de confianza que se usa. Como se verá, escoger el nivel de confianza depende de nuestro deseo de aceptar un error en el resultado. El nivel de significancia (0.05 o 0.01) es la probabilidad de cometer un error al rechazar la hipótesis nula (véase la sección 7B.3).

❮ Se puede obtener la probabilidad de que ocurra una diferencia así de grande por efecto de errores aleatorios utilizando la función de Excel DISTR.T.2C (x, grados_de_libertad) [DIST.T(x, grados_de_libertad, colas) en Excel 2007], donde x es el valor de prueba de t (4.375), grados_de_libertad es 3 para este caso y colas = 2 (Excel 2007). Este resultado es DISTR.T.2C (4.375,3) = 0.022. Por lo tanto, es únicamente 2.2% probable obtener un valor así de grande debido a errores aleatorios. El valor crítico para t a un nivel de confianza dado puede ser obtenido en Excel a partir de T.DIST.INV.2T (probabilidad, grados_de_confianza) [T.INV (probabilidad, grados_de_ confianza) en Excel 2007]. En este caso, DISTR.T.INV (0.053) = 3.1825.

Si se confirmara por experimentos posteriores que el método siempre dio resultados bajos, diríamos que el método tiene un **sesgo negativo**.

7B.2 Comparación de dos medias experimentales

De manera frecuente, los científicos deben juzgar si la diferencia entre las medias de dos conjuntos de datos es real o es el resultado de errores aleatorios. En algunos casos, los resultados de un análisis químico se usan para determinar si dos materiales son idénticos. En otros casos, los resultados se usan para determinar si dos métodos analíticos dan exactamente los mismos valores o si dos analistas utilizando los mismos métodos obtienen las mismas medias. Una generalización de estos métodos se puede utilizar para analizar datos pareados. Comúnmente, los datos se recolectan en pares para así eliminar una fuente de variabilidad, lo que permite enfocarse en las diferencias entre cada par.

La prueba t para el caso de diferencias entre medias

Se puede utilizar la prueba z para determinar las diferencias entre medias, modificando dicha prueba para que considere una comparación entre dos conjuntos de datos, cuando se tiene un número grande de mediciones en ambos conjuntos de datos. De manera común, ambos conjuntos de datos contienen únicamente unos cuantos resultados; en ese caso se debe utilizar la prueba t. Para ejemplificar lo anterior, vamos a suponer que N_1 análisis de réplicas llevadas a cabo por el analista 1 arrojaron un valor medio de $\bar{x}_1$ y que N_2 análisis llevados a cabo por el analista 2 utilizando el mismo método arrojaron un valor medio $\bar{x}_2$. La hipótesis nula indica que las dos medias son idénticas y que cualquier diferencia es debida a errores aleatorios. Por lo tanto, se puede escribir H_0: $\mu_1 = \mu_2$. Generalmente, al realizar pruebas de diferencias entre medias, la hipótesis alternativa es H_a: $\mu_1 \neq \mu_2$, y la prueba que se realiza es una de dos colas. Sin embargo, en algunas situaciones se puede probar H_a: $\mu_1 > \mu_2$ o H_a: $\mu_1 < \mu_2$, para lo cual se utiliza una prueba de una sola cola. Supondremos que se aplica una prueba de dos colas.

Si los datos fueron recolectados de la misma manera y ambos analistas fueron cuidadosos, es seguro suponer que las desviaciones estándar de ambos conjuntos de datos son similares. Por lo tanto, tanto s_1 como s_2 son una buena estimación de la desviación estándar poblacional σ. Para obtener una mejor estimación de σ que el dado por s_1 y s_2 por sí solas, se recurre a la desviación estándar combinada (véase la sección 6B.4). A partir de la ecuación 6.6, la desviación estándar de la media del analista 1 está dada por $s_{m1} = \frac{s_1}{\sqrt{N_1}}$. La varianza de la media del analista 1 está dada por

$$s_{m1}^2 = \frac{s_1^2}{N_1}$$

De la misma manera, la varianza de la media del analista 2 es

$$s_{m2}^2 = \frac{s_2^2}{N_2}$$

En la prueba t estamos interesados en la diferencia entre las medias o $\bar{x}_1 - \bar{x}_2$. La varianza de la diferencia s_d^2 entre las medias está dada por:

$$s_d^2 = s_{m1}^2 + s_{m2}^2$$

La desviación estándar de la diferencia entre las medias se calcula tomando la raíz cuadrada después de sustituir los valores de s_{m1}^2 y s_{m2}^2 en la ecuación anterior.

$$\frac{s_d}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}$$

Ahora, si suponemos que la desviación estándar combinada $s_{\text{combinada}}$ es una mejor estimación de σ que s_1 o s_2, se puede escribir

$$\frac{s_d}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{s^2_{\text{combinada}}}{N_1} + \frac{s^2_{\text{combinada}}}{N_2}} = s_{\text{combinada}}\sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}}$$

El estadístico t de prueba se calcularía entonces a partir de:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_{\text{combinada}}\sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}}} \qquad (7.7)$$

El estadístico de prueba se compara entonces con el valor crítico de t obtenido a partir de la tabla particular para el nivel de confianza deseado. El número de grados de libertad para encontrar el valor crítico de t en la tabla 7.3 es $N_1 + N_2 - 2$. Si el valor absoluto del estadístico de prueba es menor que el valor crítico, la hipótesis nula se acepta y se dice que no se encontró una diferencia significativa entre las medias. Un valor de prueba t mayor que el valor crítico indica una diferencia estadísticamente significativa entre las medias. El ejemplo 7.6 muestra la manera de utilizar la prueba t para determinar si dos barriles de vino provienen de la misma fuente.

EJEMPLO 7.6

En una investigación forense, un vaso de vidrio que contenía vino tinto, así como una botella de vino abierta fueron analizados para determinar su contenido de alcohol a fin de establecer si el vino en el vaso provenía de la botella. Después de llevar a cabo seis análisis, se estableció que el promedio de etanol en el vino proveniente del vaso era de 12.61% de alcohol. Cuatro análisis del vino de la botella arrojaron que la media era de 12.53% de alcohol. Los 10 análisis arrojaron una desviación estándar combinada $s_{\text{combinada}} = 0.070\%$. ¿Los datos indican alguna diferencia entre los vinos?

Solución

La hipótesis nula es H_0: $\mu_1 = \mu_2$, y la hipótesis alternativa es H_a: $\mu_1 \neq \mu_2$. Se utiliza la ecuación 7.7 para calcular el estadístico t de prueba.

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_{\text{combinada}}\sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}}} = \frac{12.61 - 12.53}{0.07\sqrt{\frac{6 + 4}{6 \times 4}}} = 1.771$$

El valor crítico de t a un nivel de confianza de 95% para $10 - 2 = 8$ grados de libertad es de 2.31. Dado que $1.7771 < 2.31$, se acepta la hipótesis nula a un nivel de confianza de 95% y se concluye que no hay una diferencia entre el contenido de alcohol del vino proveniente de ambas fuentes. La probabilidad de obtener un valor de t de 1.771 se puede calcular usando la función de Excel DISTR.T(), con la cual se tiene DISTR.T (1.771,8) = 0.11. Por lo tanto, hay más de 10% de probabilidad de obtener un valor tan alto a causa de errores aleatorios.

En el ejemplo 7.6 no se encontró diferencia significativa en el contenido de alcohol del vino proveniente de ambas fuentes a un nivel de probabilidad de 95%. Esta afirmación es equivalente a decir que μ_1 es igual a μ_2 a un cierto grado de confianza. Sin embargo, los análisis no prueban que el vino en el vaso proviene de la misma botella. Ciertamente,

podría ser posible que uno de los vinos fuera un merlot, y el otro, un cabernet sauvignon. Para establecer una probabilidad razonable de que ambos vinos son idénticos, se necesitarían probar de manera extensiva otras características del vino, como su sabor, color, olor e índice de refracción, así como determinar el contenido de ácido tartárico, azúcar y elementos traza. Si estas pruebas no revelan diferencias significativas, es entonces posible decir que el vino del vaso provino de la botella abierta. En contraste, encontrar inmediatamente *una* diferencia significativa en cualquiera de las pruebas demostraría que los dos vinos son diferentes. Por lo tanto, establecer una diferencia significativa por una sola prueba es mucho más revelador que no encontrar diferencias significativas para una sola característica.

Si hay una buena razón para creer que las desviaciones estándares de dos conjuntos de datos son diferentes, se debe emplear la **prueba *t* de dos muestras**.[1] Sin embargo, el nivel de significancia para este tipo de prueba t solo es aproximado y el número de grados de libertad es mucho más difícil de calcular.

Resumen de hoja de cálculo En el primer ejercicio del capítulo 3 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, se utiliza Excel para llevar a cabo una prueba t en la que se comparan dos medias suponiendo varianzas iguales en los dos conjuntos de datos. Primero se calcula el valor de t de manera manual y se compara con el valor crítico obtenido con la función de Excel T.INV.2T(). Se obtiene la probabilidad utilizando la función de Excel DISTR.T.INV. Posteriormente, se usa la función de Excel PRUEBA.T() para la misma prueba. Por último, se usa el paquete de herramientas de análisis de Excel para automatizar la prueba t con varianzas iguales.

Datos pareados

Los científicos y los ingenieros suelen hacer uso de mediciones pareadas de la misma muestra para minimizar las fuentes de variabilidad que no son de interés. Por ejemplo, se van a comparar dos métodos para determinar la concentración de glucosa en el suero. El método A podría ser llevado a cabo en muestras de cinco pacientes seleccionados al azar y el método B en muestras de cinco pacientes diferentes. Sin embargo, habría variabilidad debido a los diferentes niveles de glucosa en cada paciente. Una mejor manera de comparar ambos métodos sería utilizar ambos métodos en las mismas muestras y enfocarse en las diferencias entre los métodos.

La prueba t pareada utiliza el mismo tipo de procedimiento que una prueba t regular, excepto que en la primera se analizan pares de datos y se calculan las diferencias entre ellos, d_i. La desviación estándar es ahora la desviación estándar de la diferencia entre las medias. La hipótesis nula sería H_0: $\mu_d = \Delta_0$, donde Δ_0 es un valor específico de la diferencia que se va a probar, generalmente cero. El valor del estadístico de prueba es:

$$t = \frac{\overline{d} - \Delta_0}{s_d/\sqrt{N}}$$

donde $\overline{d}$ es la diferencia promedio $= \sum d_i/N$. La hipótesis alternativa podría ser $\mu_d \neq \Delta_0$, $\mu_d > \Delta_0$ o $\mu_d < \Delta_0$. Para ejemplificar lo anterior se utiliza el ejemplo 7.7.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

[1] J. L. Devore, *Probability and Statistics for Engineering and the Sciences*, 8a. ed. Boston: Brooks/Cole, 2012, pp. 357-361.

EJEMPLO 7.7

Un nuevo procedimiento automatizado para determinar la glucosa en suero (método A) se va a comparar con un método establecido (método B). Ambos métodos se prueban en el suero de los mismos seis pacientes a fin de eliminar la variabilidad entre pacientes. ¿Confirman los siguientes resultados una diferencia entre ambos métodos a un nivel de confianza de 95%?

	Paciente 1	Paciente 2	Paciente 3	Paciente 4	Paciente 5	Paciente 6
Método A, glucosa, mg/L	1044	720	845	800	957	650
Método B, glucosa, mg/L	1028	711	820	795	935	639
Diferencia, mg/L	16	9	25	5	22	11

Solución

A continuación se va a probar la hipótesis apropiada. Si μ_d es la diferencia promedio verdadera entre los métodos, se probará la hipótesis nula H_0: $\mu_d = 0$ y la hipótesis alternativa H_a: $\mu_d \neq 0$. El estadístico de prueba es

$$t = \frac{\bar{d} - 0}{s_d/\sqrt{N}}$$

A partir de la tabla, $N = 6$, $\sum d_i = 16 + 9 + 25 + 5 + 22 + 11 = 88$, $\sum d_i^2 = 1592$ y $\bar{d} = 88/6 = 14.67$. La desviación estándar de la diferencia s_d está dada por la ecuación 6.5

$$s_d = \sqrt{\frac{1592 - \frac{(88)^2}{6}}{6 - 1}} = 7.76$$

y el estadístico t es

$$t = \frac{14.67}{7.76/\sqrt{6}} = 4.628$$

A partir de la tabla 7.3 se obtiene que el valor crítico de t es 2.57 para un nivel de confianza de 95% y cinco grados de libertad. Dado que $t > t_{crít}$, se rechaza la hipótesis nula y se concluye que ambos métodos dan resultados distintos.

Note que, si solo se promedian los resultados del método A ($\bar{x}_A = 830.6$ mg/L) y los resultados del método B ($\bar{x}_B = 821.3$ mg/L), la gran variación entre los pacientes de los niveles de glucosa provoca que aumenten los valores de s_A (146.5) y s_B (142.7). Al comparar las medias se obtendría un valor de t de 0.176, y se aceptaría entonces la hipótesis nula. Por lo tanto, se puede observar cómo la gran variabilidad paciente-paciente ocultaría las diferencias entre los métodos que son de verdadero interés. El apareamiento de muestras permite que nos enfoquemos en dichas diferencias.

7B.3 Errores al probar una hipótesis

La elección de una región de rechazo para la hipótesis nula se hace de manera que se puedan identificar fácilmente los errores involucrados. A un nivel de confianza de 95%, por ejemplo, hay una posibilidad de 5% de rechazar la hipótesis nula aunque sea verdadera. Esto podría pasar si sucediera un resultado inusual que hiciera que los estadísticos z o t de prueba cayeran en la región de rechazo. El error que resulta de rechazar H_0 cuando es la hipótesis verdadera se conoce como **error de tipo I**. El nivel de significancia α nos indica la frecuencia con la que se rechaza H_0 cuando es verdadera.

Un **error de tipo I** ocurre cuando H_0 es rechazada aun cuando es verdadera. En algunas ciencias, el error de tipo I se conoce como **falso negativo**. Un **error de tipo II** ocurre cuando H_0 es aceptada aun cuando es falsa. Esto se conoce en ocasiones como **falso positivo**.

El otro tipo de error que se conoce ocurre cuando aceptamos H_0 aun cuando es falsa. Este error se llama **error de tipo II**. La probabilidad de que ocurra un error de tipo II está dada por el símbolo β. Ningún procedimiento puede garantizar que no se cometa uno de los dos tipos de errores. Las probabilidades de error son el resultado de utilizar una muestra de datos para hacer inferencias sobre una población. A primera vista, parecería que hacer α más pequeña (0.01, en vez de 0.05) tendría sentido para minimizar la tasa de error de tipo I. Sin embargo, disminuir la tasa de error de tipo I aumenta la tasa de error de tipo II, dado que están inversamente relacionados entre sí.

Las consecuencias de cometer errores al probar una hipótesis son comparables con los errores que se podrían cometer durante un procedimiento judicial. Por lo tanto, declarar culpable a una persona inocente es muchas veces considerado un error más grave que dejar libre a una persona culpable. Si hacemos menos probable que una persona inocente sea declarada culpable, hacemos más probable que una persona culpable salga en libertad.

Es importante determinar las consecuencias de cometer un error de tipo I o un error de tipo II al pensar en los errores en una prueba de hipótesis. Si un error de tipo I tuviera consecuencias más graves que un error de tipo II, sería razonable considerar un valor pequeño de α. Por otro lado, en algunas situaciones cometer un error de tipo II podría ser grave, por lo que un valor más grande de α se usa para mantener bajo control la tasa de error de tipo II. Como regla general, el valor de α que sea más grande es tolerable para una situación determinada debe ser usado. Esto asegura que el error de tipo II sea más pequeño mientras se mantiene el error de tipo I dentro de límites aceptados. Para muchos casos en química analítica, un valor de α de 0.05 (nivel de confianza de 95%) es adecuado para minimizar el error de tipo I.

7B.4 Comparación de varianzas

A veces hay una necesidad de comparar las varianzas (o desviaciones estándar) de dos conjuntos de datos. Por ejemplo, una prueba t normal requiere que las desviaciones estándar de los conjuntos de datos que se están comparando sean iguales. Una prueba estadística simple, llamada prueba F, se puede usar para probar esta premisa bajo la suposición de que las poblaciones siguen una distribución normal (gaussiana). La prueba F se usa también para comparar más de dos medias (véase la sección 7C) y en el análisis de regresión lineal (véase la sección 8D.2).

La prueba F se basa en la hipótesis nula de que las dos varianzas de la población bajo consideración son iguales H_0: $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$. El estadístico F de prueba, que se define como la relación entre las varianzas de dos muestras ($F = s_1^2/s_2^2$), se calcula y compara con un valor crítico de F al nivel de significancia deseado. La hipótesis nula se rechaza si el estadístico de prueba difiere mucho de la unidad.

Los valores críticos de F a un nivel de significancia de 0.05 se muestran en la **tabla 7.4**. Note que se dan dos grados de libertad: uno asociado con el numerador y otro asociado con el denominador. La mayoría de los manuales matemáticos proporcionan tablas más extensas de los valores de F para distintos niveles de significancia.

La prueba F se puede usar en el modo de una cola o en el de dos colas. Para las pruebas de una cola se prueba la hipótesis alternativa de que una varianza es mayor que la otra. Por lo tanto, la varianza del procedimiento supuestamente más preciso se coloca en el denominador y la del procedimiento menos preciso se coloca en el numerador. La hipótesis alternativa es H_a: $\sigma_1^2 > \sigma_2^2$. Los valores críticos de F a un nivel de confianza de 95% se presentan en la tabla 7.4. Para una prueba de dos colas, se prueba si las varianzas son diferentes, H_a: $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$. Para esta aplicación, la varianza más grande siempre se coloca en el numerador. Este acomodo arbitrario de la varianza más grande en el numerador hace que el resultado de la prueba sea menos certero; por lo tanto, el nivel de incertidumbre para los valores de F en la tabla 7.4 se duplica de 5 a 10%. El ejemplo 7.8 muestra el uso de la prueba F para comparar la precisión en un conjunto de mediciones.

TABLA 7.4

Valores críticos de F a un nivel de probabilidad de 5% (nivel de confianza de 95%)

Grados de libertad (denominador)	Grados de libertad (numerador)								
	2	3	4	5	6	10	12	20	∞
2	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.40	19.41	19.45	19.50
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.79	8.74	8.66	8.53
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	5.96	5.91	5.80	5.63
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.74	4.68	4.56	4.36
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.06	4.00	3.87	3.67
10	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	2.98	2.91	2.77	2.54
12	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.75	2.69	2.54	2.30
20	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.35	2.28	2.12	1.84
∞	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	1.83	1.75	1.57	1.00

EJEMPLO 7.8

Se sabe por muchos cientos de mediciones que un método estándar para la determinación de los niveles de monóxido de carbono (CO) en mezclas gaseosas tiene una desviación estándar de 0.21 ppm de CO. Una modificación en el método produjo un valor de s de 0.15 ppm de CO para un conjunto de datos combinados con 12 grados de libertad. Una segunda modificación, también basada sobre 12 grados de libertad, tiene una desviación estándar de 0.12 ppm de CO. ¿Es alguna de las modificaciones más precisa que la original?

Solución

Se probó la hipótesis nula H_0: $\sigma^2_{est} = \sigma^2_1$, donde σ^2_{est} es la varianza del método estándar y σ^2_1 es la varianza del método modificado. La hipótesis alternativa es de una cola, H_a: $\sigma^2_1 < \sigma + \sigma^2_{est}$. Dado que se dice que existe una mejora en el método, las varianzas de las modificaciones se colocan en el denominador. Para la primera modificación

$$F_1 = \frac{s^2_{est}}{s^2_1} = \frac{(0.21)^2}{(0.15)^2} = 1.96$$

y, para la segunda,

$$F_2 = \frac{(0.21)^2}{(0.12)^2} = 3.06$$

Para el procedimiento estándar, s_{est} es una buena estimación de σ, y el número de grados de libertad del denominador se puede considerar como infinito. A partir de la tabla 7.4 se obtiene que el valor crítico de F a un nivel de confianza de 95% es $F_{crít} = 2.30$.

Dado que F_1 es menor que 2.30, no se puede rechazar la hipótesis nula para la primera modificación y se concluye que no hay mejoras en la precisión. No obstante, para la segunda modificación $F_2 > 2.30$. Por lo tanto, se rechaza la hipótesis nula y se concluye que la segunda modificación al método parece aumentar la precisión del mismo a un nivel de confianza de 95%.

Es interesante notar que si nos preguntamos si la precisión de la segunda modificación es significativamente mejor que la de la primera, la prueba F dicta que debemos aceptar la hipótesis nula, que es

$$F = \frac{s^2_1}{s^2_2} = \frac{(0.15)^2}{(0.12)^2} = 1.56$$

En este caso, $F_{crít} = 2.69$. Dado que $F < 2.69$, se debe aceptar la H_0 y concluir que los dos métodos tienen una precisión equivalente.

Resumen de hoja de cálculo En el capítulo 3 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, se utilizaron dos funciones de Excel para llevar a cabo la prueba *F*. Primero, se utiliza la función PRUEBA.F(), con la cual se obtiene la probabilidad de que las varianzas en dos arreglos de datos no sean significativamente distintas. En segundo lugar, se usa el paquete de herramientas de análisis para hacer la misma comparación de varianzas.

7C ANÁLISIS DE VARIANZA

En la sección 7B se presentaron métodos para comparar dos medias muestrales o una media muestral con un valor conocido. En esta sección se extienden estos principios para permitir comparaciones entre más de dos medias poblacionales. Los métodos utilizados para hacer comparaciones múltiples caen dentro de la categoría general de análisis de varianza, también conocida con el acrónimo **ANOVA** *(analisis of variance)*. Estos métodos usan una prueba sencilla para determinar si hay o no una diferencia entre las medias poblacionales, a diferencia de la prueba *t,* que hace comparaciones entre pares de datos. Después de que un ANOVA indica una diferencia potencial, se pueden emplear procedimientos de **comparación múltiple** para identificar cuáles medias poblacionales específicas son diferentes de las otras. Los **métodos de diseño experimental** se aprovechan de un ANOVA durante la planeación y ejecución de experimentos.

7C.1 Conceptos básicos del ANOVA

En los procedimientos de ANOVA se detectan la diferencias en varias medias poblacionales mediante la comparación de *varianzas*. Para comparar I medias poblacionales, μ_1, μ_2, μ_3, … μ_I, la hipótesis nula, H_0, tiene la siguiente forma:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \ldots = \mu_I$$

y la hipótesis alternativa H_a es

$$H_a\text{: al menos dos de las } \mu_i \text{ son diferentes.}$$

Las siguientes son algunas de las preguntas típicas que se pueden responder utilizando el ANOVA:

1. ¿Hay una diferencia entre los resultados de cinco analistas para las determinaciones de calcio por un método volumétrico?
2. ¿Tendrán una influencia distinta sobre el rendimiento de una síntesis química cuatro distintas composiciones de un disolvente?
3. ¿Son diferentes los resultados de las determinaciones de manganeso por tres métodos analíticos distintos?
4. ¿Hay alguna diferencia en la fluorescencia de un ion complejo a seis diferentes valores de pH?

En cada una de estas situaciones, las poblaciones tienen valores distintos para una característica común conocida como **factor** o, algunas veces, llamado **tratamiento**. En el caso de la determinación de calcio por un método volumétrico, el factor de interés es el analista. Los valores diferentes del factor de interés se conocen como **niveles**. Para el ejemplo del calcio, hay cinco niveles que corresponden al analista 1, analista 2, analista 3, analista 4 y al analista 5. Las comparaciones entre las diferentes poblaciones se efectúa cuando se mide la **respuesta** de cada elemento muestreado. En el caso de la determinación de calcio, la respuesta corresponde a la cantidad de Ca (en milimoles) determinada por cada analista. Para los cuatro ejemplos que se presentaron, los factores, niveles y respuestas son:

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

Factor	Niveles	Respuesta
Analista	Analista 1, analista 2, analista 3, analista 4, analista 5	Cantidad de Ca, mmol
Disolvente	Composición 1, composición 2, composición 3, composición 4	Rendimiento de la síntesis, %
Métodos analíticos	Método 1, método 2, método 3	Concentración de Mn, ppm
pH	pH 1, pH 2, pH 3, pH 4, pH 5, pH 6	Intensidad fluorescente

El factor puede ser considerado como la variable independiente, mientras que la respuesta es considerada como la variable dependiente. La figura 7.4 ilustra cómo visualizar los datos de ANOVA para los cinco analistas que llevaron a cabo la determinación de Ca por triplicado.

El tipo de ANOVA que se muestra en la **figura 7.4** se conoce como ANOVA unidireccional, o de factor sencillo. Comúnmente hay varios factores involucrados; tal es el caso de un experimento para determinar si el efecto del pH y de la temperatura tienen una influencia sobre la velocidad de una reacción química. En este caso, el tipo de ANOVA se conoce como ANOVA de dos vías, o bidireccional. Los procedimientos para tratar con múltiples factores se muestran en libros de estadística.[2] Aquí se considera únicamente el ANOVA unidireccional, o de un factor.

Considere que los resultados por triplicado para cada analista en la figura 7.4 son muestras aleatorias. En el ANOVA, los niveles de factor se denominan grupos. El principio básico del ANOVA es comparar la variación entre grupos con la variación intragrupal. En el ejemplo específico, los grupos (niveles del factor) son los analistas, y este caso es una comparación de la variación entre los diferentes analistas contra la variación individual de cada analista. La **figura 7.5** ilustra esta comparación. Cuando H_0 es verdadera, la variación entre las medias de los grupos es cercana a la variación de las medias intragrupales. Cuando H_0 es falsa, la variación de las medias de los grupos es grande en comparación con la variación de las medias intragrupales.

El principio básico del ANOVA es comparar las variaciones entre los diferentes niveles de un factor (grupos) con aquellos incluidos dentro de los niveles del factor.

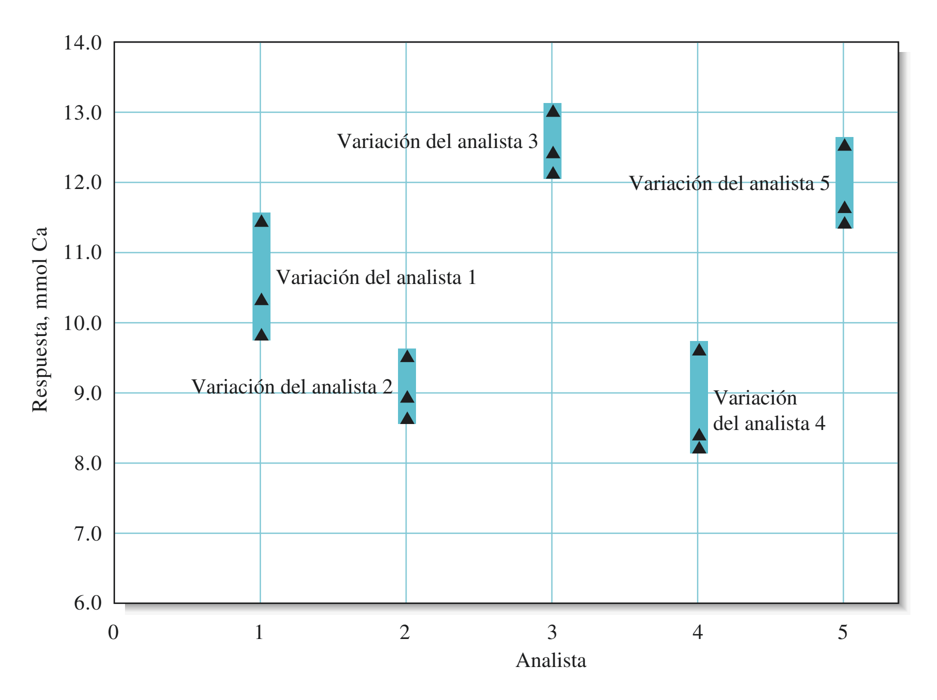


Figura 7.4 Representación gráfica de los resultados del ANOVA para la determinación de calcio llevada a cabo por cinco analistas. Cada analista realiza la determinación por triplicado. El analista es considerado un factor; mientras que el analista 1, analista 2, analista 3, analista 4 y analista 5 son considerados como los niveles del factor.

[2] Véase, por ejemplo, J. L. Devore, *Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias*, 8a. ed., Cengage Learning, 2012, cap. 11.

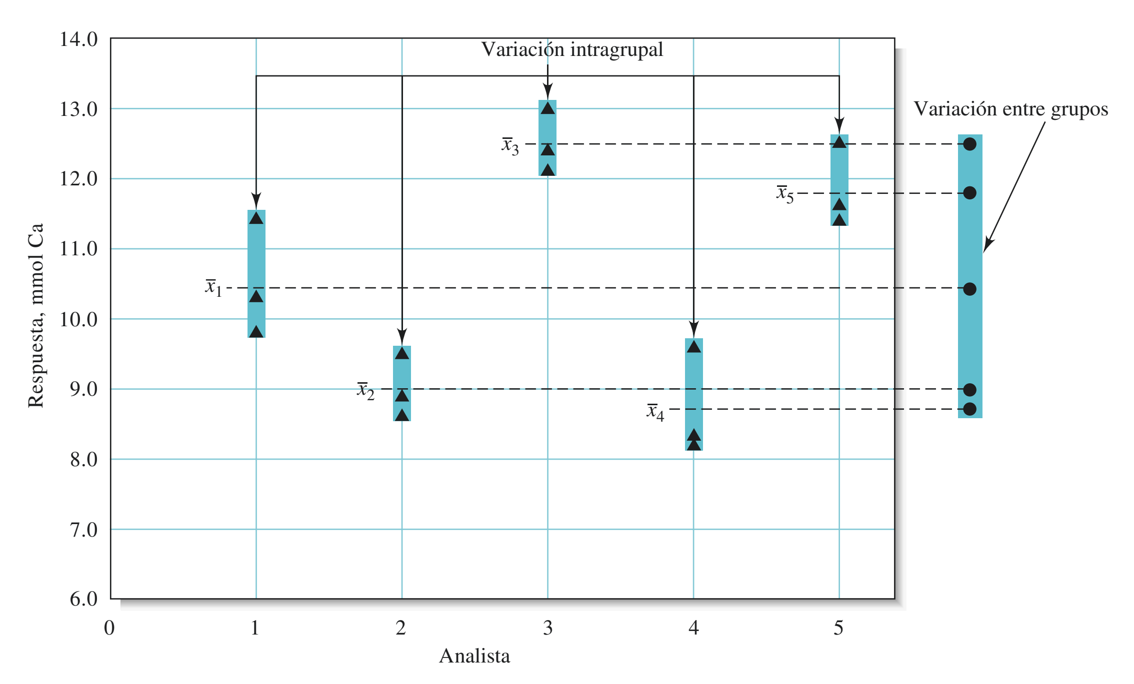


Figura 7.5 Diagrama que representa el principio del ANOVA. Los resultados para cada analista se consideran un grupo. Los triángulos (▲) representan los resultados individuales y los círculos (●) representan las medias. La variación entre las medias de los grupos se compara con la variación de las medias intragrupales.

La prueba estadística básica utilizada en el ANOVA es la prueba F, descrita en la sección 7B.4. Un valor grande de F en comparación con los valores críticos de las tablas puede dar una razón para rechazar H_0 a favor de la hipótesis alternativa.

7C.2 ANOVA de un factor

Diferentes cantidades son importantes para probar la hipótesis nula H_0: $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \cdots = \mu_I$. Las medias muestrales de I poblaciones son $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \cdots \bar{x}_I$ y las varianzas muestrales son $s_1^2, s_2^2, s_3^2, \cdots s_I^2$. Estas son estimaciones de los valores poblacionales correspondientes. Además, se puede calcular el gran promedio $\bar{\bar{x}}$, el cual es el promedio de todos los datos. La gran media se puede calcular como el promedio ponderado de las medias grupales, como se muestra en la ecuación 7.8.

$$\bar{\bar{x}} = \left(\frac{N_1}{N}\right)\bar{x}_1 + \left(\frac{N_2}{N}\right)\bar{x}_2 + \left(\frac{N_3}{N}\right)\bar{x}_3 + \cdots + \left(\frac{N_I}{N}\right)\bar{x}_I \tag{7.8}$$

donde N_1 es el número de mediciones en el grupo 1, N_2 es el número de mediciones en el grupo 2, y así sucesivamente. El gran promedio se puede calcular también sumando todos los valores de los datos y dividiéndolos entre el número de mediciones N.

Para calcular la relación entre las varianzas necesaria para una prueba F, se requiere obtener otras cantidades conocidas como sumas de cuadrados:

1. La suma de cuadrados debida al factor (SCF) es

$$\text{SCF} = N_1(\bar{x}_1 - \bar{\bar{x}})^2 + N_2(\bar{x}_2 - \bar{\bar{x}})^2 + N_3(\bar{x}_3 - \bar{\bar{x}})^2 + \cdots + N_I(\bar{x}_I - \bar{\bar{x}})^2 \tag{7.9}$$

2. La suma de cuadrados debidos al error (SCE) es

$$\text{SCE} = \sum_{j=1}^{N_1}(x_{1j} - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2}(x_{2j} - \bar{x}_2)^2 + \sum_{j=1}^{N_3}(x_{3j} - \bar{x}_3)^2 + \cdots + \sum_{j=1}^{N_I}(x_{ij} - \bar{x}_I)^2 \tag{7.10}$$

Estas dos sumas de cuadrados se usan para obtener la variación entre grupos y la variación intragrupal. La suma de los cuadrados de los errores se relaciona con las varianzas grupales individuales por medio de:

$$\text{SCE} = (N_1 - 1)s_1^2 + (N_2 - 1)s_2^2 + (N_3 - 1)s_3^2 + \cdots + (N_I - 1)s_I^2 \tag{7.11}$$

3. La suma total de cuadrados (STC) se obtiene sumando SCF y SCE:

$$\text{STC} = \text{SCF} + \text{SCE} \tag{7.12}$$

La suma total de los cuadrados también se puede obtener con la expresión $(N - 1)s^2$, donde s^2 es la varianza muestral de todos los datos.

Para aplicar métodos de ANOVA, se requieren algunos supuestos que conciernen a las poblaciones bajo estudio. Primero, los métodos de ANOVA usuales se basan sobre el supuesto de varianzas iguales. Esto es, que las varianzas de I poblaciones son supuestamente idénticas. Este supuesto se prueba (prueba de Hartley) comparando las varianzas máximas y las mínimas en el conjunto con una prueba F (véase la sección 7B.4). Sin embargo, la prueba de Hartley es susceptible de desviarse de la distribución normal. Como norma general, para poder suponer varianzas iguales, la s mayor no debe tener un valor mayor que el doble de la s menor.[3] Transformar los datos trabajando con una nueva variable como $\sqrt{x}$, o log x, también puede ser útil para darle a las poblaciones una varianza más parecida. Segundo, se da por sentado que cada una de las poblaciones I sigue una distribución gaussiana. Para casos en los que este último supuesto no es correcto, se puede aplicar procedimientos de ANOVA sin distribuciones.

4. Se debe obtener el número de grados de libertad para cada suma de cuadrados. La suma total de cuadrados STC tiene $N - 1$ grados de libertad. Tal como STC es la suma de SCF y SCE, el número total de grados de libertad $N - 1$ se puede descomponer en los grados de libertad asociados con SCF y SCE. Dado que se están comparando un número I de grupos, SCF tiene $I - 1$ grados de libertad. Así, se obtienen $N - I$ grados de libertad para SCE. En otras palabras:

$$\begin{gathered}\text{STC} = \text{SCF} + \text{SCE} \\ (N - 1) = (I - 1) + (N - I)\end{gathered}$$

5. Dividiendo las sumas de cuadrados entre sus correspondientes grados de libertad se obtienen cantidades que son una estimación de las variaciones entre grupos y de las variaciones intragrupales. Estas cantidades se llaman **valores medios de los cuadrados** y se definen como:

$$\text{Media de los cuadrados debido a los niveles de factor} = \text{MCF} = \frac{\text{SCF}}{I - 1} \tag{7.13}$$

$$\text{Media de los cuadrados debido al error} = \text{MCE} = \frac{\text{SCE}}{N - I} \tag{7.14}$$

[3] J. L. Devore, *Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias*, 8a. ed. Cengage Learning, 2012, p. 395.

La cantidad MCE es una estimación de la varianza debida al error (σ_E^2), mientras que MCF es una estimación de la varianza del error más la varianza entre grupos ($\sigma_E^2 + \sigma_F^2$). Si el factor tiene poco efecto, la varianza entre grupos debe ser pequeña en comparación con la varianza debida al error. Por lo tanto, las dos medias cuadradas deberían ser casi idénticas en estas circunstancias. Si el efecto del factor es significativo, la MCF será mucho más grande que MCE. El estadístico de prueba sería entonces el valor F, calculado como:

$$F = \frac{\text{MCF}}{\text{MCE}} \tag{7.15}$$

Para completar la prueba de hipótesis se compara el valor de F calculado con la ecuación 7.15, con el valor crítico en la tabla a un nivel de significancia de α. Se rechaza H_0 si F excede al valor crítico. Es común resumir los resultados de un anova en una **tabla de ANOVA**, como se muestra a continuación:

Fuente de variación	Suma de cuadrados (SC)	Grados de libertad (gl)	Media de los cuadrados (MC)	Estimaciones de la media de los cuadrados	F
Entre grupos (factor efecto)	SCF	$I - 1$	$\text{MCF} = \frac{\text{SCF}}{I-1}$	$\sigma_E^2 + \sigma_F^2$	$\frac{\text{MCF}}{\text{MSE}}$
Intragrupal (error)	SCE	$N - I$	$\text{MCE} = \frac{\text{SCE}}{N-I}$	σ_E^2	
Total	SCT	$N - 1$			

El ejemplo 7.9 muestra la aplicación de un ANOVA para la determinación de calcio llevada a cabo por cinco analistas. Los datos son los que se utilizaron para formar las figuras 7.4 y 7.5.

Ejemplo 7.9

Cinco analistas determinaron calcio por un método volumétrico y obtuvieron las cantidades (en mmol de Ca) que se muestran a continuación en la tabla. ¿Son las medias significativamente diferentes a un nivel de confianza de 95%?

Prueba núm.	Analista 1	Analista 2	Analista 3	Analista 4	Analista 5
1	10.3	9.5	12.1	9.6	11.6
2	9.8	8.6	13.0	8.3	12.5
3	11.4	8.9	12.4	8.2	11.4

Solución

Primero, se obtienen las medias y desviaciones estándar para cada analista. La media para el analista 1 es $\bar{x}_1 = (10.3 + 9.8 + 11.4)/3 = 10.5$ mmol Ca. Las medias restantes se obtienen de la misma manera y son: $\bar{x}_2 = 9.0$ mmol de Ca, $\bar{x}_3 = 12.5$ mmol de Ca, $\bar{x}_4 = 8.7$ mmol de Ca, $\bar{x}_5 = 11.8333$ mmol de Ca. Las desviaciones estándar se obtienen como se describió en la sección 6B.3. Estos resultados se resumen como se muestra a continuación:

	Analista 1	Analista 2	Analista 3	Analista 4	Analista 5
Media	10.5	9.0	12.5	8.7	11.833
Desviación estándar	0.818535	0.458258	0.458258	0.781025	0.585947

La gran media se calcula a partir de la ecuación 7.8, donde $N_1 = N_2 = N_3 = N_4 = N_5 = 3$ y $N = 15$:

$$\bar{\bar{x}} = \frac{3}{15}(\bar{x}_1 + \bar{x}_2 + \bar{x}_3 + \bar{x}_4 + \bar{x}_5) = 10.507 \text{ mmol Ca}$$

La suma de cuadrados entre los grupos se encuentra a partir de la ecuación 7.9:

$$\begin{aligned} \text{SCF} &= 3(10.5 - 10.507)^2 + 3(9.0 - 10.507)^2 + 3(12.5 - 10.507)^2 \\ &\quad + 3(8.7 - 10.507)^2 + 3(11.833 - 10.507)^2 \\ &= 33.80267 \end{aligned}$$

Note que la SCF se asocia con $(5 - 1) = 4$ grados de libertad.
La suma de los cuadrados del error es más fácil de calcular a partir de las desviaciones estándar utilizando la ecuación 7.11:

$$\begin{aligned} \text{SCE} &= 2(0.818535)^2 + 2(0.458258)^2 + 2(0.458258)^2 + \\ &\quad 2(0.781025)^2 + 2(0.585947)^2 \\ &= 4.086667 \end{aligned}$$

La suma de los cuadrados del error tiene $(15 - 5) = 10$ grados de libertad.

Se pueden ahora calcular los valores medios de los cuadrados, MCF, MCE, a partir de las ecuaciones 7.13 y 7.14:

$$\text{MCF} = \frac{33.80267}{4} = 8.450667$$

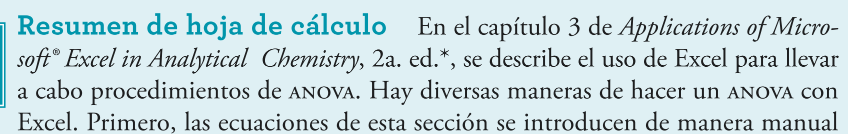
$$\text{MCE} = \frac{4.086667}{10} = 0.408667$$

El valor de F que se obtiene a partir de la ecuación 7.15 es

$$F = \frac{8.450667}{0.408667} = 20.68$$

El valor de F se obtiene a partir de la tabla 7.4, según el cual el valor de F a un nivel de confianza de 95% para 4 y 10 grados de libertad es 3.48. Dado que F excede a 3.48, se rechaza la H_0 a un nivel de confianza de 95% y se concluye que existe una diferencia significativa entre los analistas. La tabla de ANOVA se muestra a continuación:

Fuente de variación	**Suma de cuadrados (SC)**	**Grados de libertad (gl)**	**Cuadrado medio (CM)**	***F***
Entre grupos	33.80267	4	8.450667	20.68
Intragrupal	4.086667	10	0.408667	
Total	37.88933	14		



Resumen de hoja de cálculo En el capítulo 3 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, se describe el uso de Excel para llevar a cabo procedimientos de ANOVA. Hay diversas maneras de hacer un ANOVA con Excel. Primero, las ecuaciones de esta sección se introducen de manera manual en una hoja de trabajo y se utilizan las funciones del programa para computarlos. Segundo, el paquete de herramientas de análisis se usa para llevar a cabo el procedimiento de ANOVA completo de manera automática. Los resultados de los cinco analistas del ejemplo 7.9 se analizan por ambos métodos.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

7C.3 ¿Qué resultados son diferentes?

Si se encuentran diferencias significativas después de llevar a cabo un análisis de ANOVA, generalmente se busca conocer la causa de estas diferencias. ¿Es una media diferente de las demás? ¿Son todas las medias diferentes? ¿Hay dos grupos distintos en los cuales se encuentran las medias? Hay diversos métodos para determinar cuáles medias son significativamente distintas. Uno de los más simples es el de la **diferencia significativa mínima** (DSM). En este método, se calcula primero una diferencia, la cual es la diferencia más pequeña que se considera significativa. La diferencia entre cada par de medias se compara entonces con la diferencia significativa mínima para determinar cuáles medias son diferentes.

Para un número igual de réplicas N_g en cada grupo, la diferencia significativa mínima DSM se calcula como sigue:

$$\text{DSM} = t\sqrt{\frac{2 \times \text{MCE}}{N_g}} \tag{7.16}$$

donde MCE es la media del cuadrado del error y el valor de t tiene $N - I$ grados de libertad. El ejemplo 7.10 ilustra este procedimiento.

EJEMPLO 7.10

Determine cuáles analistas difieren entre sí a un nivel de confianza de 95% para los resultados del ejemplo 7.9.

Solución

Primero, se acomodan las medias en orden creciente: 8.7, 9.0, 10.5, 11.833 y 12.5. Cada analista hizo tres repeticiones, por lo que se puede usar la ecuación 7.16. A partir de la tabla 7.3 se obtiene el valor de t, que es de 2.23 para un nivel de confianza de 95% y 10 grados de libertad. Al aplicar la ecuación 7.16 obtenemos

$$\text{DSM} = 2.23\sqrt{\frac{2 \times 0.408667}{3}} = 1.16$$

Ahora se calculan las diferencias en las medias y se comparan contra 1.16. Para los diferentes pares se obtiene:

$\bar{x}_{\text{mayor}} - \bar{x}_{\text{menor}} = 12.5 - 8.7 =$ 3.8(una diferencia significativa).
$\bar{x}_{\text{segunda mayor}} - \bar{x}_{\text{menor}}$ $= 11.833 - 8.7 = 3.133$ (significativa).
$\bar{x}_{\text{tercera mayor}} - \bar{x}_{\text{menor}}$ $= 10.5 - 8.7 = 1.8$ (significativa).
$\bar{x}_{\text{cuarta mayor}} - \bar{x}_{\text{menor}}$ $= 9.0 - 8.7 = 0.3$ (no hay diferencia significativa).

Se sigue probando entonces cada par para determinar si existen diferencias. De estos cálculos se puede concluir que los analistas 3, 5 y 1 difieren del analista 4; los analistas 3, 5 y 1 difieren del analista 2; los analistas 3 y 5 difieren del analista 1; y el analista 3 difiere del analista 5.

7D DETECCIÓN DE ERRORES BRUTOS

Hay ocasiones en las que un conjunto de datos contienen un dato atípico que parece estar fuera del intervalo de los errores aleatorios que podrían ser producidos por el procedimiento. Generalmente, se considera inapropiado y en algunos casos poco ético el descartar sin razón el dato. Sin embargo, el resultado cuestionable, llamado dato atípico, puede ser resultado de un error bruto no detectado. Por lo tanto, es importante desarrollar un criterio para decidir si el dato atípico se conserva o se rechaza. Seleccionar un criterio

Un **dato atípico** es un resultado que es muy diferente de los otros en un conjunto de datos y podría deberse a un error bruto.

para rechazar un resultado sospechoso tiene sus peligros. Si se establece un estándar muy estricto, es muy difícil rechazar un resultado cuestionable y se corre el riesgo de retener este valor, el cual tiene un efecto poco ordinario en la media. Si se establece un límite muy laxo con el cual se rechaza fácilmente el valor atípico, se podría estar descartando un valor que por derecho propio pertenece al conjunto y, por lo tanto, se introduce un sesgo en los datos. No existe una regla universal para decidir si un dato se conserva o se rechaza; sin embargo, la prueba Q se considera un método apropiado para tomar esta decisión.[4]

7D.1 La prueba Q

La prueba Q es una prueba estadística simple y ampliamente utilizada para decidir si un resultado sospechoso debe ser descartado o retenido.[5] En esta prueba, el valor absoluto de la diferencia del resultado cuestionable x_c y su vecino más cercano x_v se divide entre el rango w de todo el conjunto para obtener así la cantidad Q:

$$Q = \frac{|x_c - x_v|}{w} \tag{7.17}$$

Esta relación se compara entonces con los valores críticos $Q_{crít}$ encontrados en la **tabla 7.5**. Si Q es mayor que $Q_{crít}$, el resultado cuestionable se puede rechazar con el grado de confianza indicado (véase la **figura 7.6**).

TABLA 7.5

Valores críticos para el cociente de rechazo, Q*

Número de observaciones	$Q_{crít}$ (Rechazar si $Q > Q_{crít}$) 90% de confianza	95% de confianza	99% de confianza
3	0.941	0.970	0.994
4	0.765	0.829	0.926
5	0.642	0.710	0.821
6	0.560	0.625	0.740
7	0.507	0.568	0.680
8	0.468	0.526	0.634
9	0.437	0.493	0.598
10	0.412	0.466	0.568

*Reimpreso (adaptado) con permiso de D. B. Roarbacher, *Anal. Chem.*, **1991**, 63,139, DOI: 10.1021/aac00002a010. Copyright 1991 American Chemical Society.

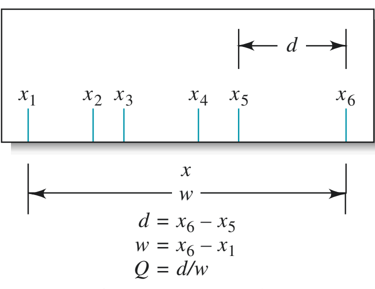


Figura 7.6 Prueba Q para datos atípicos.

[4]J. Mandel, en *Treatise on Analytical Chemistry*, 2a. ed., U. M. Kolthoff y P. J. Elving, eds., Nueva York: Wiley, 1978, pt. I, vol. 1, pp 282-289.
[5]R. B. Dean y W. J. Dixon, *Anal. Chem.*, **1951**, *23*, 636, DOI: 10.1021/ac600552a025.

EJEMPLO 7.11

El análisis del agua potable de una ciudad, para determinar el arsénico proporcionó valores de 5.60, 5.64, 5.70, 5.69 y 5.81 ppm. El último valor parece ser anormal; ¿debería rechazarse dicho valor a un nivel de confianza de 95%?

Solución

La diferencia entre 5.81 y 5.70 es 0.11 ppm. El intervalo (5.81 − 5.60) es 0.21 ppm. Por lo tanto,

$$Q = \frac{0.11}{0.21} = 0.52$$

Para cinco mediciones, la $Q_{crít}$ a un nivel de confianza de 95% es de 0.71. Dado que $0.52 < 0.71$, el dato atípico debe ser conservado a un nivel de confianza de 95%.

7D.2 Otras pruebas estadísticas

Sea en extremo cauteloso cuando por alguna razón rechace los datos.

Muchas otras pruebas estadísticas se han creado para proporcionar los criterios necesarios para conservar o rechazar datos atípicos. Estas pruebas, como la prueba *Q*, suponen que la distribución de la población de datos es normal, o gaussiana. Desafortunadamente, esta situación no se puede verificar ni refutar para muestras que contienen menos de 50 resultados. Por consiguiente, las pruebas estadísticas, que son perfectamente confiables para las distribuciones normales de los datos, deben ser *usadas con extrema precaución* cuando se aplican a muestras que contienen solo unos cuantos valores. J. Mandel, al discutir el tratamiento de pequeños conjuntos de datos, escribió: "Aquellos que creen que pueden descartar observaciones con sanciones estadísticas mediante la aplicación de reglas estadísticas para el rechazo de datos atípicos se están engañando a sí mismos".[6] Por lo tanto, para conjuntos pequeños, las pruebas estadísticas de rechazo deben ser utilizadas como complementos para el sentido común.

No es probable que aplicar a ciegas pruebas estadísticas para conservar o rechazar mediciones dudosas en un conjunto pequeño de datos sea más fructífero que tomar decisiones arbitrarias. La aplicación de un buen juicio basado en una amplia experiencia con un método analítico es generalmente un acercamiento más acertado. Al final, la única razón válida para rechazar un resultado de un conjunto pequeño de datos será el conocimiento inequívoco de que se cometió un error durante el proceso de medición. Sin este conocimiento, *una aproximación cautelosa para rechazar un dato atípico es mucho más sabia*.

7D.3 Recomendaciones para tratar datos atípicos

Hay un número de recomendaciones para el tratamiento de los resultados de un conjunto pequeño de datos en el que hay un valor sospechoso:

1. Reexaminar cuidadosamente todos los datos relacionados con el dato atípico para determinar si es posible que un error bruto afectara dicho valor. Esta recomendación requiere *una libreta de laboratorio en la que se hayan anotado de manera cuidadosa todas las observaciones necesarias* (véase la sección 2I).
2. Si es posible, hay que estimar la precisión que podría ser esperada de manera razonable de un procedimiento para asegurarse de que el dato atípico es realmente cuestionable.
3. Repetir el análisis si se cuenta con suficiente muestra y tiempo disponibles. Una concordancia entre los datos nuevos y los datos del análisis original que parecen ser válidos le va a dar peso a la noción de que el dato atípico debe ser rechazado. Más aún, si se indica conservar el resultado, el dato atípico tendrá poco efecto en la media de un conjunto de datos más grande.

[6] J. Mandel en *Treatise on Analitycal Chemistry*, 2a. ed., I. M. Kolthoff y P. J. Elving, eds., Nueva York: Wiley, 1978, pt. I, vol. 1, p. 282.

4. Si no se pueden obtener más datos, aplicar la prueba Q al conjunto existente para observar si el resultado dudoso debe ser rechazado o conservado basándose sobre pruebas estadísticas.
5. Si la prueba Q indica que el dato debe conservarse, considere reportar la mediana del conjunto, en lugar de la media. La mediana tiene la gran virtud de permitir la inclusión de todos los datos en un conjunto sin estar sujeta a la influencia de un dato atípico. Más aún, la mediana de un conjunto de tres mediciones distribuido de manera normal proporciona una mejor estimación del valor correcto que la media del conjunto después de que el dato atípico ha sido descartado.



Vaya a **www.cengage.com/química/skoog/fac9***, escoja capítulo 7 y vaya a la sección de *Web Works* (Tarea en línea). Dé clic en el enlace y vaya después a *Statistics Textbook* (Libro de texto de estadística). Haga clic en el botón ANOVA/MANOVA. Ahora, lea sobre la división de la suma de cuadrados en procedimientos de ANOVA. Dé clic en el enlace de Distribución F en esta sección. Observe cómo se ven las áreas en los extremos para una distribución F cuando ambos grados de libertad son iguales a 10. Determine el valor de F para un nivel de significancia de 0.10 con ambos grados de libertad iguales a 10.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

***7.1** Describa con sus propias palabras por qué el intervalo de confianza para la media de cinco mediciones es más pequeño que para el de un solo resultado.

7.2 Suponiendo un gran número de mediciones de tal manera que s es una buena estimación de σ, determine qué nivel de confianza se utilizó.

a) $\bar{x} \pm \frac{2.58s}{\sqrt{N}}$ *b)* $\bar{x} \pm \frac{1.96s}{\sqrt{N}}$

c) $\bar{x} \pm \frac{3.29s}{\sqrt{N}}$ *d)* $\bar{x} \pm \frac{s}{\sqrt{N}}$

7.3 Discuta la manera en la que el tamaño del intervalo de confianza para la media es afectado por los siguientes factores (todos los demás factores son constantes):
a) la desviación estándar σ.
b) el tamaño de la muestra N.
c) el nivel de confianza.

7.4 Considere los siguientes conjuntos de mediciones de las réplicas:

*A	B	*C	D	*E	F
2.7	0.514	70.24	3.5	0.812	70.65
3.0	0.503	70.22	3.1	0.792	70.63
2.6	0.486	70.10	3.1	0.794	70.64
2.8	0.497		3.3	0.900	70.21
3.2	0.472		2.5		

Calcule la media y la desviación estándar para cada uno de los seis conjuntos de datos. Calcule el intervalo de confianza a 95% para cada conjunto de datos. ¿Qué significa este intervalo?

7.5 Calcule el intervalo de confianza a 95% para cada uno de los conjuntos de datos en el problema 7.4 si s es una buena estimación de σ y tiene un valor de *conjunto A, 0.30; conjunto B, 0.015; *conjunto C, 0.070; conjunto D, 0.20; *conjunto E, 0.0090; y conjunto F, 0.15.

7.6 El último resultado en cada conjunto de datos del problema 7.4 podría ser un dato atípico. Aplique la prueba Q (nivel de confianza a 95%) para determinar si existe una base estadística sobre la cual rechazar el resultado.

***7.7** Se encontró, después de combinar 30 análisis por triplicado, que un método de absorción atómica para determinar la cantidad de hierro presente en aceite usado para avión presentaba una desviación estándar $s = 3.6$ μg Fe/mL. Si s es una buena estimación de σ, calcule los intervalos de confianza a 95 y 99% para el resultado de 18.5 μg Fe/mL si estuvo basado en *a)* un solo análisis, *b)* la media de dos análisis y *c)* la media de cuatro análisis.

7.8 Un método de absorción atómica para hacer la determinación de cobre en muestras de combustible produjo una desviación estándar combinada de $s_{combinada} = 0.27$ μg Cu/mL ($s \rightarrow \sigma$). El análisis del aceite proveniente del motor de otra aeronave mostró un contenido de cobre de 7.91 μg Cu/mL. Calcule los intervalos de confianza a 95 y 99% para el resultado si éste se basó sobre *a)* un solo análisis, *b)* la media de cuatro análisis y *c)* la media de 16 análisis.

***7.9** ¿Cuántas mediciones de las réplicas se necesitan para disminuir los límites de confianza a 95 y 99% para el análisis descrito en el problema 7.7 a ± 2.2 μg Fe/mL?

7.10 ¿Cuántas mediciones de las réplicas se necesitan para disminuir los límites de confianza a 95 y 99% para el análisis descrito en el problema 7.8 a $\pm$ 0.20 μg Cu/mL?

***7.11** Un análisis volumétrico de calcio en muestras por triplicado provenientes del suero sanguíneo de un paciente de quien se sospecha que padece de una condición hiperparatiroidea produjo los siguientes datos: mmol de Ca/L = 3.15, 3.25, 3.26. ¿Cuál es el intervalo de confianza a 95% para la media de los datos suponiendo que:

a) no hay información previa sobre la precisión del análisis?

b) $s \rightarrow \sigma = 0.026$ mmol Ca/L?

7.12 Un químico obtuvo los siguientes datos para el porcentaje de lindano en el análisis por triplicado de una preparación de insecticida: 7.23, 6.95 y 7.53. Calcule el intervalo de confianza a 90% para la media de los tres datos, suponiendo que:

a) La única información sobre la precisión del método es la precisión de los tres datos.

b) Basándose sobre una amplia experiencia con el método, se cree que $s \rightarrow \sigma = 0.28\%$ de lindano.

7.13 Se reportó que un método estándar para la determinación de glucosa en suero tiene una desviación estándar de 0.38 mg/dL. Si $s = 0.38$ es una buena estimación de s, ¿cuántas determinaciones de las réplicas habría que hacer para que la media del análisis de una muestra se encuentre en:

**a)* 0.3 mg/dL de la media verdadera 99% de las veces?

b) 0.3 mg/dL de la media verdadera 95% de las veces?

c) 0.3 mg/dL de la media verdadera 90% de las veces?

7.14 Para probar la calidad del trabajo de un laboratorio comercial, se solicitaron análisis por duplicado de una muestra de ácido benzoico purificado (68.8% de C, 4.953% de H). Se supone que la desviación estándar relativa del método es $s_r \rightarrow \sigma = 4$ ppt para el carbono y 6 ppt para el hidrógeno. Las medias de los resultados reportados son 68.5% de C y 4.882% de H. A un nivel de confianza de 95%, ¿hay alguna indicación de error sistemático en alguno de los dos análisis?

***7.15** Un abogado de la fiscalía en un caso criminal presentó como evidencia principal pequeños fragmentos de vidrio que fueron encontrados incrustados en el abrigo del acusado. El abogado aseguraba que los fragmentos eran idénticos en composición a un raro cristal belga que era parte de una ventana que fue rota durante el crimen. El promedio de los análisis por triplicado para cinco elementos en el vidrio se encuentran en la tabla. Sobre estos datos, ¿tiene el abogado defensor las bases necesarias para probar que existe una duda razonable de la culpabilidad del acusado? Use el nivel de confianza a 99% como criterio de duda.

	Concentración, ppm		Desviación estándar
Elemento	**De la ropa**	**De la ventana**	$s \rightarrow \sigma$
As	129	119	9.5
Co	0.53	0.60	0.025
La	3.92	3.52	0.20
Sb	2.75	2.71	0.25
Th	0.61	0.73	0.043

7.16 Los contaminantes industriales que son arrojados a un cuerpo de agua pueden reducir la concentración de oxígeno disuelto en el agua y afectar de manera adversa a las especies acuáticas. En un estudio se tomaron lecturas semanales de la misma localización en un río por un periodo de dos meses.

Número de semana	O_2 disuelto, ppm
1	4.9
2	5.1
3	5.6
4	4.3
5	4.7
6	4.9
7	4.5
8	5.1

Algunos científicos piensan que 5.0 ppm es un nivel de oxígeno disuelto que es crucial para la vida de los peces. Conduzca un análisis estadístico para determinar si la media de la concentración de 0_2 disuelto es menor que 5.0 ppm a un nivel de confianza de 95%. Establezca claramente las hipótesis nula y la alternativa.

***7.17** La medición de la semana 3 en el conjunto de datos del problema 7.6 es sospechosa de ser un dato atípico. Utilice la prueba Q para determinar si se puede rechazar el valor con un nivel de confianza de 95%.

7.18 Antes de acceder a la compra de un pedido grande de un disolvente, la compañía quiere ver evidencia inequívoca de que el valor de la media para una impureza en particular es menor que 1.0 ppmm. ¿Cuál hipótesis deberá probarse? ¿Cuáles son los errores de tipo I y de tipo II en esta situación?

***7.19** El nivel de un contaminante en un río adyacente a una planta química se monitorea de manera constante. Durante un periodo de años, se estableció el nivel normal del contaminante por medio de análisis químicos. Recientemente, la compañía ha hecho varios cambios a la planta, los cuales parecen haber incrementado el nivel del contaminante. La Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) quiere obtener pruebas inequívocas de que el nivel del contaminante en el agua no se ha incrementado. Escriba las hipótesis nula y alternativa que son relevantes y describa los errores de tipo I y de tipo II que pueden ocurrir en esta situación.

7.20 Describa de manera cuantitativa las hipótesis nulas H_0 y las hipótesis alternativas H_a para las siguientes situaciones y describa los errores de tipo I y de tipo II. Si estas hipótesis tuvieran que ser probadas estadísticamente, comente si se necesitaría una prueba de una o dos colas en cada caso.

**a)* Los valores medios para las determinaciones de calcio por el método del electrodo ion-selectivo y por una titulación con EDTA difieren de manera sustancial.

b) Dado que en la muestra se identificó una concentración más baja que el nivel de 7.03 ppm certificado por la NIST, debe haber ocurrido un error sistemático.

**c)* Los resultados muestran que la variación lote por lote en el contenido de impurezas del acetonitrilo marca X es menor que la del acetonitrilo marca Y.

d) Los resultados de absorción atómica obtenidos para el Cd son menos precisos que los resultados electroquímicos.

***7.21** La homogeneidad del nivel de cloruro en una muestra de agua proveniente de un lago se probó analizando porciones de agua extraídas de la superficie y del fondo del lago, obteniéndose los siguientes resultados en ppm de Cl.

Superficie	Fondo
26.30	26.22
26.43	26.32
26.28	26.20
26.19	26.11
26.49	26.42

a) Aplique la prueba *t* a un nivel de confianza de 95% para determinar si el nivel de cloruro de la superficie del lago es diferente del nivel de cloruro del fondo del lago.

b) Ahora use una prueba *t* para pares de datos a fin de determinar si hay una diferencia significativa entre los valores en la superficie y en el fondo del lago, a un nivel de confianza de 95%.

c) ¿Por qué es diferente la conclusión obtenida al utilizar la prueba *t* para pares de datos que la obtenida al combinar los datos y usar la prueba *t* normal para las diferencias en las medias?

7.22 Dos métodos analíticos diferentes se utilizaron para determinar el cloro residual en el efluente de una alcantarilla. Ambos métodos fueron utilizados en las mismas muestras, pero cada muestra provino de diferentes localizaciones que estuvieron en contacto con el efluente por tiempos distintos. Dos métodos se utilizaron para determinar la concentración de Cl en mg/L, y los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Muestra	Método A	Método B
1	0.39	0.36
2	0.84	1.35
3	1.76	2.56
4	3.35	3.92
5	4.69	5.35
6	7.70	8.33
7	10.52	10.70
8	10.92	10.91

a) ¿Qué tipo de prueba *t* se debe utilizar para comparar los resultados de ambos métodos y por qué?

b) ¿Los dos métodos dan resultados diferentes? Escriba y pruebe las hipótesis apropiadas.

c) ¿Depende la conclusión de los niveles de confianza que se utilicen? Pruebe los niveles de confianza de 90, 95 y 99%.

***7.23** Sir William Ramsey, lord Rayleigh, preparó muestras de nitrógeno por diferentes métodos. La densidad de cada muestra se midió como la masa de gas que se requería para llenar un frasco en particular a una cierta temperatura y presión. Las masas de las muestras de nitrógeno que se prepararon por descomposición de varios compuestos de nitrógeno fueron de 2.29280, 2.9940, 2.29849 y 2.30051 g. Las masas de "nitrógeno" preparado al remover el oxígeno del aire por varios métodos fueron 2.31001, 2.31163 y 2.31028 g. ¿Es la densidad del nitrógeno preparado a partir de compuestos nitrogenados significativamente diferente de la que fue preparada a partir de aire? ¿Cuáles son las posibilidades de que esta conclusión sea un error? (El estudio de esta diferencia llevó a lord Rayleigh a descubrir los gases inertes.)

7.24 El contenido de fósforo fue medido en tres muestras de suelo obtenidas de diferentes lugares. Se hicieron cinco determinaciones de las réplicas en cada muestra de suelo. Una tabla parcial de ANOVA se muestra a continuación:

Fuente de variación	SC	gl	MC	F
Entre suelos	____	____	____	____
En los suelos	____	____	0.0081	
Total	0.374	____		

a) Complete las entradas faltantes en la tabla de ANOVA.

b) Proponga las hipótesis nula y alternativa.

c) ¿Difieren los tres suelos en su contenido de fósforo a un nivel de confianza de 95%?

***7.25.** Se midió la concentración de ácido ascórbico en cinco marcas distintas de jugo de naranja. Se analizaron seis muestras réplica para cada marca de jugo. Se obtuvo la siguiente tabla parcial de ANOVA:

Fuente de variación	SC	gl	MC	F
Entre los jugos	____	____	____	8.45
En los jugos	____	____	0.913	
Total	____	____		

a) Complete las entradas faltantes en la tabla.

b) Proponga las hipótesis nula y alternativa.

c) ¿Hay una diferencia en el contenido de ácido ascórbico de los cinco jugos a un nivel de confianza de 95%?

7.26 Cinco laboratorios diferentes participaron en un estudio interdisciplinario para determinar los niveles de hierro en muestras de agua. Los resultados siguientes son las determinaciones de las réplicas de Fe en ppm para los laboratorios del A al E:

Resultado núm.	Lab. A	Lab. B	Lab. C	Lab. D	Lab. E
1	10.3	9.5	10.1	8.6	10.6
2	11.4	9.9	10.0	9.3	10.5
3	9.8	9.6	10.4	9.2	11.1

a) Proponga las hipótesis adecuadas.

b) ¿Los laboratorios difieren a un nivel de confianza de 95%? ¿A un nivel de confianza de 995 ($F_{crít}$ = 5.99)? ¿A un nivel de 99.9% de confianza ($F_{crít}$ = 11.28)?

c) ¿Cuáles laboratorios son diferentes entre sí a un nivel de confianza de 95%?

***7.27** Cuatro analistas llevaron a cabo conjuntos de réplicas de Hg en la misma muestra analítica. Los resultados en ppmm de Hg se muestran en la siguiente tabla:

Determinación	Analista 1	Analista 2	Analista 3	Analista 4
1	10.24	10.14	10.19	10.19
2	10.26	10.12	10.11	10.15
3	10.29	10.04	10.15	10.16
4	10.23	10.07	10.12	10.10

a) Proponga las hipótesis apropiadas.
b) ¿Difieren los analistas a un nivel de confianza de 95%? ¿A un nivel de confianza de 99% ($F_{crít}$ = 5.95)? ¿A un nivel de confianza de 99.9% ($F_{crít}$ = 10.80)?
c) ¿Cuáles analistas difieren entre sí a un nivel de confianza de 95%?

7.28 Cuatro diseños de flujo fluorescente de células se compararon para determinar si eran significativamente diferentes. Los siguientes resultados representan la intensidad de fluorescencia relativa para cuatro mediciones de las réplicas.

Medición núm.	Diseño 1	Diseño 2	Diseño 3	Diseño 4
1	72	93	96	100
2	93	88	95	84
3	76	97	79	91
4	90	74	82	94

a) Proponga las hipótesis apropiadas.
b) ¿Difieren los diseños de flujo de células a un nivel de confianza de 95%?
c) Si se detectó una diferencia en el inciso *b)*, ¿cuáles diseños difieren entre sí a un nivel de confianza de 95%?

***7.29** Tres diferentes métodos analíticos se compararon para determinar Ca en una muestra biológica. El laboratorio está interesado en saber si estos métodos difieren. Los resultados que se muestran a continuación representan los resultados de Ca en ppm determinados por un método de electrodo ion-selectivo (EIS), por valoración con EDTA y por espectrometría de absorción atómica:

Repetición núm.	EIS	Valoración con EDTA	Absorción atómica
1	39.2	29.9	44.0
2	32.8	28.7	49.2
3	41.8	21.7	35.1
4	35.3	34.0	39.7
5	33.5	39.2	45.9

a) Proponga las hipótesis nula y alternativa.
b) Determine si hay diferencias en los tres métodos a los niveles de confianza de 95 y 99%.
c) Si se encuentra una diferencia a un nivel de confianza de 95%, determine qué métodos difieren entre sí.

7.30 Aplique la prueba Q para los siguientes conjuntos de datos para determinar si el dato atípico debe conservarse o rechazarse a un nivel de confianza de 95%.
a) 41.27, 41.61, 41.84, 41.70
b) 7.295, 7.284, 7.338, 7.292

***7.31** Aplique la prueba Q a los siguientes conjuntos de datos para determinar si el dato atípico debe ser conservado o rechazado a un nivel de confianza de 95%.
a) 85.10, 84.62,84.70
b) 85.10, 84.62, 84.65, 84.70

7.32 La determinación de fósforo en una muestra de suero sanguíneo dio los resultados de 4.40, 4.42, 4.60, 4.48, y 4.50 ppm de P. Determine si el resultado de 4.60 ppm es un dato atípico o si debería conservarse a un nivel de confianza de 95%.

7.33 **Desafío**: Los siguientes son tres conjuntos de datos para la masa atómica del antimonio en el trabajo de Willard y McAlpine:[7]

Conjunto 1	Conjunto 2	Conjunto 3
121.771	121.784	121.752
121.787	121.758	121.784
121.803	121.765	121.765
121.781	121.794	

a) Determine la media y la desviación estándar de cada conjunto de datos.
b) Determine el intervalo de confianza a 95% para cada conjunto de datos.
c) Determine si el valor 121.803 en el primer conjunto de datos es un dato atípico para ese conjunto a un nivel de confianza de 95%.
d) Use la prueba t para determinar si la media del conjunto de datos 3 es idéntica a la del conjunto 1 a un nivel de confianza de 95%.
e) Las medias de los tres conjuntos de datos deben ser comparadas con un ANOVA. Proponga la hipótesis nula. Determine si las medias difieren a un nivel de confianza de 95%.
f) Combine todos los datos y determine la media y la desviación estándar de los datos combinados.
g) Compare la media global de los 11 datos con el valor aceptado actualmente. Reporte el error absoluto y el error relativo en porcentaje suponiendo que el valor aceptado hasta el presente es el valor verdadero.

[7]H. H. Willard y R. K. McAlpine, *J. Am. Chem. Soc.*, **1921**, *43*, 797, DOI: 10.1021/ja01437a010.

Muestreo, estandarización y calibración

CAPÍTULO **8**

Puesto que un análisis químico utiliza solo una pequeña fracción de la muestra disponible, el proceso de muestreo es una operación muy importante. Las fracciones de suelo arenoso y arcilloso que se muestran en la fotografía son recolectadas para su análisis y deben ser representativas de los materiales predominantes. En el proceso analítico es esencial saber cuánta muestra colectar y, posteriormente, cómo subdividirla para obtener una muestra de laboratorio. El muestreo, la estandarización y la calibración son los puntos focales de este capítulo. Los métodos estadísticos son una parte integral de cada una de estas tres operaciones.



En el capítulo 1 describimos un procedimiento analítico del "mundo real" que consiste en varios pasos importantes. En un proceso de ese tipo, el método analítico seleccionado depende de cuánta muestra tengamos disponible y cuánto analito está contenido en la muestra. En este capítulo discutimos una clasificación general de los tipos de determinación a partir de estos factores. Después de seleccionar un método particular, debe obtenerse una muestra representativa. En el proceso de muestreo, realizamos cada esfuerzo posible para seleccionar una pequeña cantidad de material que represente exactamente al total del material que será analizado. Para facilitar la selección de una muestra representativa utilizamos métodos estadísticos. Una vez que la muestra analítica ha sido obtenida, debe ser procesada en una manera confiable que mantenga la integridad de la muestra sin pérdidas ni introducción de contaminantes. Muchos laboratorios utilizan métodos automatizados de manejo de muestras, discutidos aquí, porque son confiables y rentables. Puesto que los métodos analíticos no son absolutos, los resultados deben ser comparados con aquellos obtenidos con materiales estándar de una composición conocida. Algunos métodos requieren comparación directa con los estándares, mientras que otros involucran un procedimiento de calibración indirecto. Gran parte de nuestra discusión se enfoca a los detalles de la estandarización y calibración, incluyendo el empleo de procedimientos estadísticos para construir modelos de calibración. Concluimos este capítulo con una discusión sobre los métodos empleados para comparar métodos analíticos utilizando distintos criterios de interpretación, llamados **parámetros de calidad**.



8A MUESTRAS Y MÉTODOS ANALÍTICOS

Varios factores están implicados en la selección de un método analítico específico, como discutimos en la sección 1C.1. Entre los más relevantes se encuentran la cantidad de muestra y la concentración del analito.

8A.1 Tipos de muestras y de métodos

A menudo distinguimos un método para identificar especies químicas, un **análisis cualitativo**, de otro para determinar la cantidad de un componente, un **análisis cuantitativo**. Los

métodos cuantitativos, como se discute en la sección 1B, son clasificados en forma tradicional en métodos gravimétricos, métodos volumétricos o métodos instrumentales. Otra forma de agrupar a los métodos es a partir del tamaño de la muestra y al nivel de los componentes.

Tamaño de la muestra

Como se muestra en la **figura 8.1**, el término **macroanálisis** se utiliza para muestras cuyas masas son mayores que 0.1 g. Un **semimicroanálisis** se realiza sobre muestras en el intervalo de 0.01 a 0.1 g y las muestras utilizadas para **microanálisis** se encuentran en el intervalo de 10^{-4} a 10^{-2} g. Para las muestras cuya masa es menor que 10^{-4} g se utiliza el término **ultramicroanálisis**.

A partir de la clasificación representada en la figura 8.1, podemos observar que el análisis de una muestra de 1 g de suelo para un posible contaminante debe ser llamado macroanálisis, mientras que aquel realizado a una muestra de 5 mg de la cual se sospecha que contiene una droga ilícita debe ser un microanálisis. Un laboratorio analítico típico procesa muestras que varían del intervalo macro al micro, llegando incluso hasta el ultramicro. Las técnicas para el manejo de muestras tan pequeñas son muy distintas de aquellas que se utilizan para procesar muestras de tamaño macro.

Tamaño de la muestra	Tipo de análisis
> 0.1 g	Macro
0.01 to 0.1 g	Semimicro
0.0001 to 0.01 g	Micro
$< 10^{-4}$ g	Ultramicro

Tipo de componentes

Los componentes determinados en un procedimiento analítico pueden abarcar un amplio intervalo de concentración. En algunos casos, los métodos analíticos se utilizan para determinar los **componentes mayores**, los cuales están presentes en el intervalo de 1 al 100% en masa. Muchos de los procedimientos gravimétricos y algunos volumétricos discutidos en la parte III son ejemplos de determinaciones de componentes mayores. Como se muestra en la **figura 8.2**, las especies químicas presentes en el intervalo de 0.01 al 1% son llamados

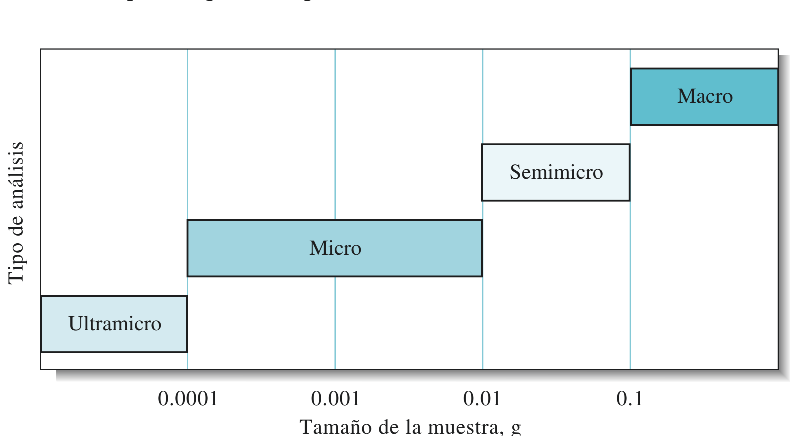


Figura 8.1 Clasificación de los tipos de análisis de acuerdo con el tamaño de la muestra.

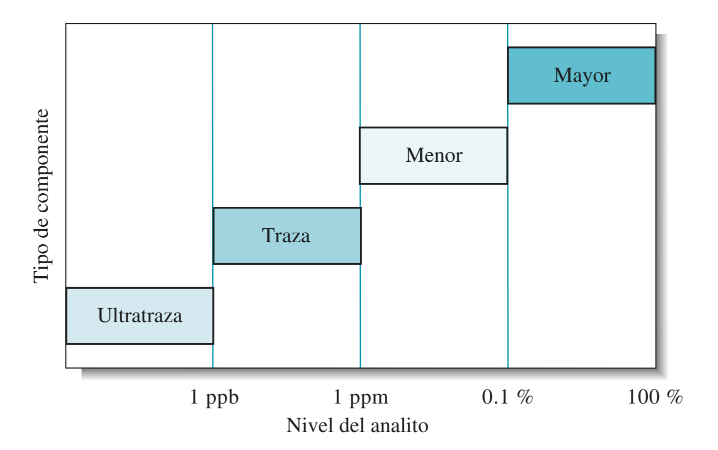


Figura 8.2 Clasificación de los tipos de componente de acuerdo con el nivel del analito.

componentes menores, mientras que aquellos presentes en cantidades entre 100 ppm (0.01%) y 1 ppb son llamados **componentes traza**. Los componentes presentes en cantidades menores que 1 ppb son considerados **componentes ultratraza**.

La determinación de Hg en el intervalo ppb a ppm en una muestra de 1 mL (≈ 1 mg) de agua de río sería un microanálisis de un componente traza. La determinación de componentes traza y ultratraza son particularmente demandantes debido a las potenciales interferencias y contaminaciones. En casos extremos, las determinaciones deben realizarse en cuartos especiales que son mantenidos con gran cuidado limpios, libres de polvo y otros contaminantes. Un problema general en los procedimientos realizados para determinar elementos traza es que la confiabilidad de los resultados suele disminuir con el descenso del nivel o concentración del analito. La **figura 8.3** muestra cómo la desviación estándar relativa entre los análisis realizados por distintos laboratorios aumenta conforme disminuye el nivel de analito. En el nivel de ultratraza de 1 ppb, el error entre laboratorios (%DER) es de alrededor del 50%. En concentraciones menores, el error se aproxima al 100%.

Nivel del analito	Tipo de componente
1 a 100%	Mayor
0.01 (100 ppm) a 1%	Menor
1 ppb a 100 ppm	Traza
< 1 ppb	Ultratraza

8A.2 Muestras reales

El análisis de muestras reales es complicado por la presencia de la matriz de la muestra. La matriz puede contener especies con propiedades químicas similares a las del analito. Los componentes de la matriz pueden reaccionar con los mismos reactivos con los que lo hace el analito o pueden provocar una respuesta del instrumento que no es fácil de distinguir de aquella del analito. Estos efectos interfieren con la determinación del analito. Si las interferencias son provocadas por una especie química desconocida en la matriz, se conocen como **efectos de la matriz**. Este tipo de efectos pueden ser inducidos no solo por la muestra misma, sino también por el uso de reactivos y disolventes utilizados para preparar las muestras para su determinación. La composición de la matriz que contiene al analito puede variar con el tiempo, como en el caso de materiales que pierden agua por deshidratación o que experimentan reacciones fotoquímicas durante su almacenamiento. Discutimos los efectos de la matriz y otras interferencias en el contexto de los métodos de estandarización y calibración en la sección 8D.3.

Como discutimos en la sección 1C, las muestras son *analizadas*, pero se *determinan* especies químicas y concentraciones. Por lo tanto, podemos discutir la *determinación* de glucosa en el suero sanguíneo o el *análisis* de suero sanguíneo para glucosa.

❮ Las muestras son analizadas, pero los componentes o concentraciones son determinados.

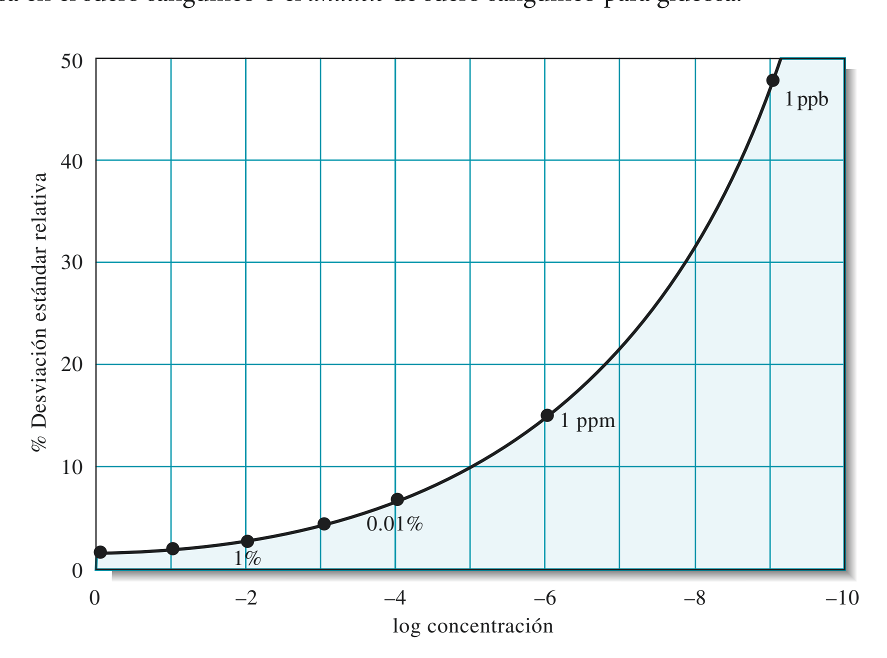


Figura 8.3 El error entre laboratorios como una función de la concentración del analito. Observe que la desviación estándar relativa aumenta drásticamente conforme disminuye la concentración del analito. En el intervalo de ultratraza, las desviaciones estándar relativas se aproximan al 100%. (Reimpreso (adaptado) con autorización de W. Horowitz, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 67A–76A., DOI: 10.1021/ ac00238a002. Copyright 1982 American Chemical Society.)

8B MUESTREO

Un análisis químico es realizado, en la mayoría de las ocasiones, solo sobre una pequeña fracción del material de interés; por ejemplo, unos cuantos mililitros de agua de un lago contaminado. La composición de esta fracción debe reflejar lo más cercanamente posible la composición del material total si se desea obtener resultados significativos. El proceso mediante el cual se obtiene una fracción *representativa* se denomina **muestreo**. Frecuentemente, el muestreo es el paso más difícil en el proceso analítico y es uno de los pasos que suele limitar la exactitud del procedimiento. Esta afirmación es en particular cierta cuando el material que será analizado es un líquido grande y no homogéneo (como un lago) o como un sólido no homogéneo (como un mineral, suelo o una porción de tejido animal).

El **muestreo** es frecuentemente el aspecto más difícil del análisis.

El muestreo para un análisis químico adecuado requiere el uso de la estadística porque las conclusiones extraídas deben ser válidas para una cantidad de material mucho mayor que la utilizada para el análisis de una muestra de laboratorio. Este es el mismo proceso que discutimos en los capítulos 6 y 7 para examinar un número finito de elementos extraídos de una población. A partir de la observación de la muestra, utilizamos estadísticas, como la media y la desviación estándar, para extraer conclusiones sobre la población. La bibliografía sobre muestreo es extensa;[1] en esta sección le proporcionamos solo una breve introducción.

8B.1 Obtención de una muestra representativa

El proceso de muestreo debe asegurar que los elementos seleccionados sean representativos del volumen del material y de la población. Los elementos seleccionados para el análisis son a menudo llamados **unidades en el muestreo** o **incrementos en el muestreo**. Por ejemplo, nuestra población puede ser 100 monedas y podemos desear saber la concentración promedio de plomo en la colección de monedas. Nuestra muestra estaría compuesta de 5 monedas. Cada moneda es una unidad o incremento en el muestreo. En el aspecto estadístico, la muestra corresponde a varias partes pequeñas obtenidas de diferentes regiones del material total. Para evitar confusión, los químicos normalmente llaman **muestra bruta** a la colección de unidades o incrementos en el muestreo.

› La composición de la **muestra bruta** y de la **muestra de laboratorio** debe reflejar fielmente la composición promedio de la masa o material total por ser analizado.

En el *muestreo*, una población de la muestra es reducida en tamaño a una cantidad de material homogéneo que puede ser manipulado convenientemente en el laboratorio y cuya composición es representativa de la población.

Para su análisis en el laboratorio, la muestra bruta es normalmente de tamaño reducido y homogeneizada para producir una **muestra de laboratorio**. En algunos casos, como las muestras en forma de polvos, líquidos y gases, no existen elementos discretos. Este tipo de materiales no pueden ser homogeneizados porque consisten en partículas microscópicas de distinta composición o, en el caso de los fluidos, de zonas donde la concentración del analito difiere. Con estos materiales, podemos preparar muestras representativas al extraer nuestros incrementos en el muestreo a partir de diferentes regiones del material total. La **figura 8.4** ilustra los tres pasos que están involucrados en la obtención de una muestra de laboratorio. El paso 1 es por lo general sencillo, con una población siendo tan diversa como una caja de frascos que contienen tabletas de vitaminas, un campo de trigo, el cerebro de una rata o el fango del fondo de un río. Los pasos 2 y 3 raramente son sencillos y pueden requerir esfuerzo e ingenio sustanciosos.

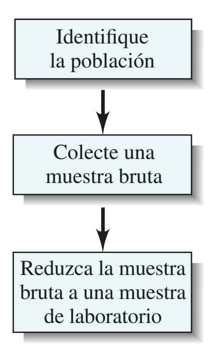


Figura 8.4 Pasos para obtener una muestra de laboratorio. La muestra de laboratorio consta de unos cuantos gramos hasta por lo menos unos cuantos cientos de gramos. Puede constituir tan poco como 1 parte en 10^7 o 10^8 del material total.

Estadísticamente, los objetivos del proceso de muestreo son:

1. Obtener una concentración media del analito, la cual es una estimación objetiva de la media poblacional. Este punto se puede realizar solo si todos los integrantes de la población tienen la misma probabilidad de ser incluidos en la muestra.

[1] Véase, por ejemplo, J. L. Devore y N. R. Farnum, *Applied Statistics for Engineers and Scientists*, 2a. ed. Pacific Grove, CA: Duxbury Press, 2005, cap.. 4; J. C. Miller y J. N. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 4a. ed., Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2000; B. W. Woodget y D. Cooper, *Samples and Standards*, London: Wiley, 1987; F. F. Pitard, *Pierre Gy's Sampling Theory and Sampling Practice*, Boca Raton, Fl: CRC Press, 1989.

2. Obtener una varianza de la concentración medida del analito que es una estimación no sesgada de la varianza poblacional, de tal manera que los límites de confianza pueden establecerse para la media y es posible aplicar varias pruebas de hipótesis. Este objetivo puede alcanzarse solo si cada muestra posible tiene la misma probabilidad de ser extraída.

Ambos objetivos requieren la obtención de una **muestra aleatoria**. En este contexto, el término *muestra aleatoria* no implica que las muestras son seleccionadas de manera fortuita. En cambio, se aplica un proceso de aleatorización para obtener este tipo de muestra. Por ejemplo, suponga que nuestra muestra consiste en 10 tabletas de fármacos que fueron extraídas de 1000 tabletas de una línea de producción. Una forma de asegurar que la muestra es aleatoria es seleccionar las tabletas para ser analizadas a partir de una tabla de números aleatorios. Estos se pueden generar a partir de una tabla de números aleatorios o a partir de una hoja de cálculo, como se muestra en la **figura 8.5**. En este caso, asignaríamos un número a cada tableta, un número del 1 al 1000, y utilizaríamos los números aleatorios de la columna C de la hoja de cálculo para seleccionar las tabletas 16, 33, 97, etcétera, para el análisis.

8B.2 Muestreo incierto

En el capítulo 5 concluimos que tanto los errores sistemáticos como los errores aleatorios en los datos analíticos pueden ser atribuidos a los instrumentos, al método o a los individuos. La mayoría de los errores sistemáticos pueden ser eliminados siendo cuidadosos, mediante la calibración adecuada y mediante el uso adecuado de estándares, determinaciones del blanco y materiales de referencia. Los errores aleatorios, los cuales se reflejan en la precisión de los datos, pueden mantenerse a niveles aceptables si se controlan

	A	B	C	D	E
1	**Hoja de cálculo para generar números aleatorios entre 1 y 1000**				
2		Números aleatorios	Números ordenados		
3		97	16		
4		382	33		
5		507	97		
6		33	268		
7		511	382		
8		16	507		
9		268	511		
10		810	810		
11		934	821		
12		821	934		
13					
14	**Documentación de la hoja de cálculo**				
15	Celda B3 = ALEATORIO()*(1000-1)+1				

Figura 8.5 Generación de 10 números aleatorios del 1 al 1000 en una hoja de cálculo. La función de número aleatorio en Excel [`=ALEATORIO()`] genera números aleatorios entre 0 y 1. El multiplicador mostrado en la documentación de la hoja de cálculo asegura que los números generados en la columna B se encuentren entre 1 y 1000. Para obtener números enteros, debemos hacer clic con el botón derecho sobre las celdas seleccionadas y seleccionar Formato de celdas… en el menú que aparece en la pantalla. Ahí seleccionamos Número y después 0 posiciones decimales. Para que los números no variaran en cada cálculo, los números aleatorios en la columna B fueron copiados y pegados en la columna C utilizando el comando Pegado especial… en el menú Edición. En la columna C los números fueron ordenados en orden ascendente utilizando el comando de Excel Ordenar datos… en el menú de Datos.

estrictamente las variables que afectan a las mediciones. Los errores causados por el muestreo incorrecto son únicos en el sentido de que no son controlables por el uso de determinaciones del blanco y estándares o por el estricto control de las variables experimentales. Por esta razón, los errores de muestreo son tratados de manera independiente con respecto a las otras incertidumbres asociadas con el análisis.

Para incertidumbres aleatorias e independientes, la desviación estándar general s_g para una medición analítica está relacionada con la desviación estándar del proceso de muestreo s_{mu} y con la desviación estándar del método s_{me} por la relación

$$s^2_g = s^2_{mu} + s^2_{me} \tag{8.1}$$

En muchos casos, la varianza del método se conocerá a partir de las mediciones de las réplicas de una misma muestra de laboratorio. Bajo estas circunstancias, s_{mu} puede ser calculada a partir de las mediciones de s_g para una serie de muestras de laboratorio, cada una de las cuales es obtenida a partir de varias muestras brutas. El análisis de varianza (sección 7C) puede revelar si la variación entre las muestras (muestreo más varianza de la medición) es significativamente mayor que la variación entre las muestras (varianza de la medición).

Cuando $s_{me} \leq s_{mu}/3$, no es posible intentar mejorar la precisión de la medición. La ecuación 8.1 muestra que s_g es determinada en su mayor parte por el muestreo incierto bajo estas condiciones.

Youden demostró que, una vez que la medición incierta se ha disminuido a un tercio o menos del muestreo incierto (es decir, $s_{me} \leq s_{mu}/3$), posteriores mejoras en la medición incierta son infructuosas.[2] Este resultado indica que, si el muestreo incierto es grande y no puede disminuirse, es una buena idea cambiar el método de análisis por uno menos preciso, pero más rápido, de tal manera que las muestras puedan ser analizadas en un periodo determinado. Puesto que la desviación estándar de la media es baja por un factor de $\sqrt{N}$, el aumentar el número de muestras puede incrementar la precisión.

8B.3 Muestra bruta

La muestra bruta es la colección individual de unidades de muestreo. Debe ser representativa de la totalidad en composición y en distribución del tamaño de partícula.

Idealmente, la muestra bruta es una réplica miniatura de la masa completa del material que será analizado. Debe corresponder con el material bruto en cuanto a composición química y distribución del tamaño de partícula si la muestra está compuesta por partículas.

Tamaño de la muestra bruta

Por conveniencia y economía, la muestra bruta no debe ser mayor de lo absolutamente necesario. Básicamente, el tamaño de la muestra bruta está determinado por 1) lo incierto que pueda ser tolerado entre la composición de la muestra bruta y total, 2) el grado de heterogeneidad del total y 3) el nivel del tamaño de partícula en el cual comienza la heterogeneidad.[3]

El último punto justifica la amplificación. Una disolución (o solución) homogénea, bien mezclada, de un gas o un líquido, es heterogénea solo en la escala molecular, y la masa de las moléculas gobierna por sí misma la masa mínima de la muestra bruta. Un sólido particulado, como un mineral o un suelo, representa la situación opuesta. En este tipo de materiales, las partes individuales del sólido difieren una de otra en composición. La heterogeneidad se desarrolla en partículas que pueden tener dimensiones del orden de un centímetro o más y pueden tener varios gramos de masa. Los materiales coloidales y los metales solidificados son un punto intermedio entre estos dos extremos. En los materiales

[2]W. J. Youden, J. *Assoc. Off. Anal. Chem.*, **1981**, *50*, 1007.

[3]Para un artículo sobre masa de la muestra como función del tamaño de partícula, véase G. H. Fricke, P. G. Mischler, F. P. Staffieri y C. L. Housmyer, *Anal. Chem.*, **1987**, *59*, 1213, DOI: 10.1021/ac00135a030.

colidales, la heterogeneidad se encuentra a partir del intervalo de 10^{-5} cm, pero puede ser menor. En una aleación, la heterogeneidad ocurre primero en los granos cristalinos.

Para obtener una muestra bruta representativa, un cierto número N de partículas debe ser recolectado. La magnitud de este número depende de lo incierto que pueda tolerar (punto 1 de la página anterior) y de cuán heterogéneo es el material (punto 2 de la página anterior). La cantidad puede variar desde unas cuantas partículas hasta 10^{12} partículas. La necesidad de una gran cantidad de partículas no es tan relevante para gases y líquidos homogéneos, puesto que la heterogeneidad entre partículas ocurre a nivel molecular. Por lo tanto, incluso una cantidad muy pequeña de muestra contendrá un número de partículas mayor que el requerido. Sin embargo, las partículas individuales de un sólido particulado pueden tener una masa de un gramo o mayor, la cual en algunas ocasiones conduce a una muestra bruta de varias toneladas. El muestreo de este tipo de material es un procedimiento costoso y demanda mucho tiempo, en el mejor de los casos. Para minimizar el costo, es importante determinar la cantidad mínima de material requerida para obtener la información deseada.

El número de partículas necesario en una muestra bruta varía en el intervalo de unas cuantas partículas hasta 10^{12} partículas.

Las leyes de probabilidad gobiernan la composición de una muestra bruta obtenida aleatoriamente del material total. Este principio permite predecir la probabilidad de que una fracción seleccionada sea similar a la de la totalidad. Como un ejemplo ideal, supongamos que una mezcla farmacéutica contiene solo dos tipos de partículas: partículas tipo A que contienen el componente activo y partículas tipo B que contienen solo un material inactivo de relleno. Todas las partículas tienen el mismo tamaño. Deseamos recolectar una muestra bruta que nos permita determinar el porcentaje de partículas que contienen el componente activo en el material total.

Suponemos que la probabilidad de obtener aleatoriamente una partícula A es p y que la de colectar una partícula B es $(1 - p)$. Si tomamos N partículas de la mezcla, el valor más probable para el número de partículas tipo A es pN, mientras que el número más probable de partículas tipo B es $(1 - p)N$. Para una población binaria de este tipo podemos utilizar la ecuación de Bernoulli[4] para calcular la desviación estándar del número de partículas A recolectadas, σ_A.

$$\sigma_A = \sqrt{Np(1 - p)} \tag{8.2}$$

La desviación estándar relativa σ_r de obtener una partícula tipo A[5] es σ_A/Np.

$$\sigma_r = \frac{\sigma_A}{Np} = \sqrt{\frac{1 - p}{Np}} \tag{8.3}$$

Utilizamos el símbolo σ_r para indicar la desviación estándar relativa de acuerdo con las recomendaciones de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) (véase pie de nota 5). Debe tener en mente que σ_r es una proporción.

A partir de la ecuación 8.3 podemos obtener el número de partículas requerido para conseguir una desviación estándar relativa determinada, como se muestra en la ecuación 8.4.

$$N = \frac{1 - p}{p\sigma_r^2} \tag{8.4}$$

Por lo tanto, por ejemplo, si el 80% de las partículas son tipo A ($p = 0.8$) y la desviación estándar relativa deseada es 1% ($\sigma_r = 0.01$), el número de partículas que conforman la muestra bruta debe ser

$$N = \frac{1 - 0.8}{0.8(0.01)^2} = 2500$$

[4] A. A. Beneditti Pichler, en *Physical Methods in Chemical Analysis*, W. G. Berl, ed., Nueva York: Academic Press, 1956, vol. 3, pp. 183–194; A. A. Beneditti-Pichler, *Essentials of Quantitative Analysis*, Nueva York, Ronald Press, 1956, cap. 19.

[5] *Compendium of Analytical Nomenclature: Definitive Rules*, 1997, International Union of Pure and Applied Chemistry, preparado por J. Inczedy, T. Lengyel y A. M. Ure, Malden, MA: Blackwell Science, 1998, pp. 2–8.

En este ejemplo, debe colectarse una muestra aleatoria que contenga 2500 partículas. Una desviación estándar relativa de 0.1% requeriría 250,000 partículas. Este número tan alto de partículas sería, por supuesto, determinado al medir la masa de las partículas, y no al contarlas una a una.

Ahora podemos plantear un problema más real y suponer que ambos componentes de la mezcla contienen el componente activo (analito), aunque en distintos porcentajes. Las partículas tipo A contienen un mayor porcentaje del analito, P_A; y las partículas tipo B, una cantidad menor, P_B. Más aún, la densidad promedio d de las partículas difiere de las densidades d_A y d_B de estos componentes. Debemos decidir ahora cuál es el número de partículas y, por lo tanto, cuál es la masa que necesitamos para asegurar que tengamos una muestra con el porcentaje general del componente P con una desviación estándar relativa de muestreo de σ_r. La ecuación 8.4 puede extenderse para incluir estas condiciones.

$$N = p(1 - p)\left(\frac{d_A d_B}{d^2}\right)^2\left(\frac{P_A - P_B}{\sigma_r P}\right)^2 \tag{8.5}$$

A partir de esta ecuación podemos observar que las demandas de precisión son costosas en términos del tamaño de la muestra requerida a causa de la relación de lo inverso de la raíz entre la desviación estándar relativa admisible y el número de partículas recolectado. Además, podemos observar que un mayor número de partículas debe ser obtenido conforme el porcentaje P del componente activo disminuye.

El grado de heterogeneidad, medido por $P_A - P_B$, tiene una gran influencia sobre el número de partículas requeridas porque N aumenta con el cuadrado de la diferencia en la composición de los dos componentes de la mezcla.

Podemos reordenar la ecuación 8.5 para calcular la desviación estándar relativa del muestreo, σ_r.

$$\sigma_r = \frac{|P_A - P_B|}{P} \times \frac{d_A d_B}{d^2}\sqrt{\frac{p(1 - p)}{N}} \tag{8.6}$$

Si suponemos que la masa m de la muestra es proporcional al número de partículas y que las otras cantidades de la ecuación 8.6 son constantes, el producto de m y σ_r será una constante. Esta constante K_s se conoce como la constante de muestreo (*sampling*, en inglés) de Ingamells.[6] Por lo tanto,

$$K_s = m \times (\sigma_r \times 100)^2 \tag{8.7}$$

donde el término $\sigma_r \times 100\%$ es el porcentaje de la desviación estándar relativa. Por lo tanto, cuando $\sigma_r = 0.01$, $\sigma_r \times 100\% = 1\%$ y K_s es igual a m. Podemos entonces interpretar la constante de muestreo K_s como la masa mínima requerida para reducir al 1% el muestreo incierto.

El problema de determinar la masa de la muestra bruta de una sustancia sólida generalmente es más difícil que para el ejemplo que utilizamos antes porque la mayoría de los materiales no solo contienen más de dos componentes y también porque están conformados por partículas de tamaños distintos. En la mayoría de los casos, el problema de los múltiples componentes puede resolverse al dividir la muestra en un sistema imaginario de dos componentes. Entonces, en una mezcla compleja real de sustancias, un componente seleccionado debe ser todas las partículas que contienen al analito y todos los otros los componentes residuales que contienen poco o no contienen analito. Después de promediar las densidades y porcentajes del analito para cada parte, el sistema es tratado como si tuviera solo dos componentes.

Para simplificar el problema de definir la masa de una muestra bruta de una mezcla de componentes múltiples, suponemos que la muestra es una mezcla hipotética de dos componentes.

[6] C. O. Ingamells y P. Switzer, *Talanta*, **1973**, *20*, 547–568, DOI: 10.1016/0039-9140(73)80135-3.

El problema del tamaño variable de partícula puede ser manejado al calcular el número de partículas que serían necesarias si la muestra consistiera de partículas de un tamaño único. La masa de la muestra bruta es determinada posteriormente al tomar en cuenta la distribución del tamaño de partícula. Un método para resolver este problema es calcular la masa necesaria suponiendo que todas las partículas son del tamaño de la mayor. Por desgracia, este procedimiento no es muy eficaz porque normalmente requiere la remoción de una cantidad de masa del material mayor que el necesario para el análisis. El método de Benedetti-Pichler proporciona una alternativa para calcular la masa de la muestra bruta seleccionada.[7]

Una conclusión interesante a partir de la ecuación 8.5 es que el número de partículas en la muestra bruta es independiente del tamaño de las mismas. La masa de la muestra, por supuesto, aumenta directamente con el volumen (o con el cubo del diámetro de la partícula), de tal manera que la disminución en el tamaño de la partícula de un material dado tiene un gran efecto sobre la masa requerida para una muestra bruta.

Debe conocerse una gran cantidad de información sobre una sustancia para utilizar la ecuación 8.5. Por fortuna, a menudo es posible realizar estimaciones razonables de varios de los parámetros en la ecuación. Estas estimaciones pueden basarse en análisis cualitativos de la sustancia, inspección visual e información previamente publicada en la bibliografía sobre sustancias de origen similar. Las mediciones en bruto de la densidad de los varios componentes de la muestra pueden ser también necesarias.

EJEMPLO 8.1

El material contenido en una columna de cromatografía consiste en una mezcla de dos tipos de partículas. Suponga que la partícula promedio en el lote muestreado es casi esférica con un radio de alrededor de 0.5 mm. Aproximadamente 20% de las partículas son de color rosa y se sabe que alrededor del 30% de su masa es de una fase estacionaria polimérica unida a ellas (analito). Las partículas en color rosa tienen una densidad de alrededor de 0.48 g/cm^3. Las partículas restantes tienen una densidad de alrededor de 0.24 g/cm^3 y contienen poco o nada de la fase estacionaria polimérica. ¿Qué masa del material debe contener la muestra bruta si se desea mantener el muestreo incierto relativa debajo de 0.5%?

Solución

Primero calculamos los valores para la densidad media y el porcentaje de polímero:

$$d = 0.20 \times 0.48 + 0.80 \times 0.24 = 0.288 \text{ g/cm}^3$$

$$P = \frac{(0.20 \times 0.48 \times 0.30) \text{ g polímero /cm}^3}{0.288 \text{ g muestra/cm}^3} \times 100\% = 0.10\%$$

Entonces, al sustituir en la ecuación 8.5 obtenemos

$$N = 0.20(1 - 0.20)\left[\frac{0.48 \times 0.24}{(0.288)^2}\right]^2\left(\frac{30 - 0}{0.005 \times 10.0}\right)^2$$

$$= 1.11 \times 10^5 \text{ partículas necesarias}$$

$$\text{masa de la muestra} = 1.11 \times 10^5 \cancel{\text{partículas}} \times \frac{4}{3}\pi(0.05)^3 \frac{\text{cm}^3}{\cancel{\text{partícula}}} \times \frac{0.288 \text{ g}}{\text{cm}^3}$$

$$= 16.7 \text{ g}$$

[7]A. A. Beneditti-Pichler, en *Physical Methods in Chemical Analysis*, W. G. Berl, ed., Nueva York: Academic Press, 1956, vol. 3, p. 192.



Muestreo de disoluciones homogéneas de líquidos y gases

Las disoluciones bien mezcladas de líquidos y gases requieren muestras pequeñas porque son homogéneas hasta el nivel molecular.

Para disoluciones de líquidos o gases, la muestra bruta puede ser relativamente pequeña, porque estas son homogéneas hasta el nivel molecular. Por lo tanto, incluso pequeñas cantidades de pequeños volúmenes de muestra contienen más partículas que el número calculado a partir de la ecuación 8.5. Siempre que sea posible, el líquido o gas debe ser bien agitado antes de obtener una muestra para asegurar que la muestra bruta sea homogénea. Para grandes volúmenes de disoluciones, el mezclado puede ser imposible; en estos casos es mejor muestrear varias porciones del contenedor con un "dispositivo especial": un recipiente que puede abrirse en el lugar deseado de la disolución y llenarse. Este tipo de muestreo es importante, por ejemplo, para determinar los componentes de líquidos expuestos a la atmósfera. Por ejemplo, el contenido de oxígeno del agua de un lago puede variar en un factor de 1000 o más en una diferencia de profundidad de unos cuantos metros.

Con el desarrollo de sensores portátiles, se ha vuelto común en años recientes llevar el laboratorio hacia la muestra, en lugar de llevar la muestra hacia el laboratorio. Sin embargo, la mayoría de los sensores miden solo concentraciones locales y no promedian o distinguen concentraciones de las que están alejados.

En el control de procesos y otras aplicaciones, las muestras de líquidos son colectadas a partir de flujos en movimiento. En estos casos debe tenerse cuidado para asegurar que la muestra colectada represente una fracción constante del flujo total y que se muestreen todas las porciones del flujo.

Las muestras de gases pueden obtenerse mediante distintos métodos. En algunos casos, simplemente se abre una bolsa de muestreo hasta que se llene con el gas. En otros, los gases pueden ser *atrapados* en un líquido o adsorbidos sobre la superficie de un sólido.

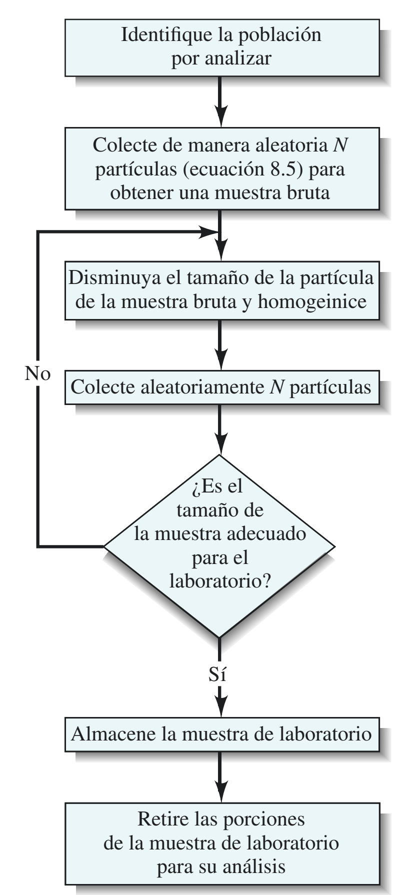


Figura 8.6 Pasos en el muestreo de sólidos particulados.

Muestreo de sólidos particulados

Es difícil obtener muestras aleatorias de un material voluminoso particulado. El muestreo aleatorio se mejora si la muestra se colecta mientras el material es transferido. Se han desarrollado dispositivos mecánicos para manipular diversos tipos de sustancias particuladas. Los detalles sobre el muestreo de este tipo de materiales están más allá del alcance de este libro.

Muestreo de metales y aleaciones

Las muestras de metales y aleaciones se obtiene al serrar, moler o perforar. En general, no es confiable suponer que los fragmentos de metal retirados de la superficie son representativos del volumen total; por ello, también debe recolectarse una muestra del interior del sólido. Para algunos materiales, una muestra representativa puede ser obtenida al cortar en intervalos aleatorios con una sierra a través de la pieza y recolectar el "aserrín" que funge como la muestra. Alternativamente, el espécimen puede ser taladrado, de nuevo en intervalos aleatorios, y los restos o desechos colectados como la muestra; el taladro debe pasar a través de todo el bloque o por la mitad a cada uno de los lados del mismo. Los residuos de la perforación pueden fragmentarse y mezclarse o fundirse juntos en un crisol especial de grafito. Por lo general, se produce una muestra granular al vaciar la masa fundida en agua destilada.

8B.4 Preparación de una muestra de laboratorio

La muestra de laboratorio debe tener el mismo número de partículas que la muestra bruta.

Para sólidos heterogéneos, la masa de la muestra bruta puede variar entre cientos de gramos o kilogramos, e incluso más, por lo que al menos se requieren unos cuantos cientos de gramos de una de muestra reducida a una muestra de laboratorio molida fina y homogénea. Como se muestra en la **figura 8.6**, este proceso involucra un ciclo de operaciones que incluye prensado y molienda, tamizado, mezclado y división o separación de la muestra (generalmente en mitades) para disminuir su masa. Durante cada división se retiene la masa de la muestra que contiene el número de partículas computadas a partir de la ecuación 8.5.

EJEMPLO 8.2

Un vagón que contiene mineral de plomo compuesto parcialmente por galena ($\approx$ 70% Pb) y otras partículas con poco plomo o sin él es muestreada. A partir de las densidades (galena = 7.6 g/cm^3, otras partículas = 3.5 g/cm^3, densidad promedio = 3.7 g/cm^3) y porcentaje aproximado del plomo, la ecuación 8.5 indica que se requieren 8.45×10^5 partículas para mantener menor al 0.5% un error relativo en la muestra. Las partículas parecen ser esféricas con un radio de 5 mm. Un cálculo de la masa necesaria, similar al del ejemplo 8.1, muestra que la masa bruta debe ser de alrededor de 1.6×10^6 g (1.8 ton). La muestra bruta debe ser disminuida a una muestra de laboratorio de alrededor de 100 g. ¿Cómo se puede conseguir?

Solución

La muestra de laboratorio debería contener el mismo número de partículas que la muestra bruta, es decir, 8.45×10^5 partículas. La masa promedio de cada partícula, m_{prom}, es entonces

$$m_{\text{prom}} = \frac{100 \text{ g}}{8.45 \times 10^5 \text{ partícula}} = 1.18 \times 10^{-4} \text{ g/partícula}$$

La masa promedio de una partícula está relacionada con su radio en cm por la ecuación

$$m_{\text{prom}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \times \frac{3.7 \text{ g}}{\text{cm}^3}$$

Puesto que $m_{\text{prom}} = 1.18 \times 10^{-4}$ g/partícula, podemos resolver la ecuación para el radio promedio r:

$$r = \left(1.18 \times 10^{-4} \text{ g} \times \frac{3}{4\pi} \times \frac{\text{cm}^3}{3.7 \text{ g}}\right)^{1/3} = 1.97 \times 10^{-2} \text{ cm o } 0.2 \text{ mm}$$

Por lo tanto, la muestra puede ser repetidamente molida, mezclada y dividida hasta que las partículas alcancen un diámetro de 0.2 mm de diámetro.

Información adicional sobre los detalles sobre cómo preparar una muestra de laboratorio pueden encontrarse en el capítulo 35 y en la bibliografía.[8]

8B.5 Número de muestras de laboratorio

Una vez que se han preparado las muestras de laboratorio, la pregunta que queda es: ¿cuántas muestras debemos obtener para el análisis? Si hemos reducido la medición incierta a menos de 1/3 del muestro incierto, el muestreo incierto limitará la precisión del análisis. El número, por supuesto, depende del intervalo de confianza que queramos reportar para el valor de la media y la desviación estándar deseada del método. Si la desviación estándar del muestreo σ_{mu} es conocida a partir de experiencias previas, podemos utilizar valores de z de las tablas (véase la sección 7A.1).

$$\text{IC para } \mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma_s}{\sqrt{N}}$$

[8] *Standard Methods of Chemical Analysis*, F. J. Welcher, ed., Princeton, NJ: Van Nostrand, 1963, vol. 2, pt. A, pp. 21–55. Una extensa bibliografía acerca de la información específica del muestreo se ha reunido por C. A. Bicking en *Treatise on Analytical Chemistry*, 2a. ed., I. M. Kolthoff y P. J. Elving, eds., Nueva York: Wiley, 1978, vol. 1, p. 299.

Frecuentemente utilizamos una estimación de σ_{mu} y por ello debemos utilizar *t*, en lugar de *z* (sección 7A.2)

$$\text{IC para } \mu = \bar{x} \pm \frac{ts_s}{\sqrt{N}}$$

El último término de esta ecuación representa la incertidumbre absoluta que podemos tolerar a un nivel de confianza particular. Si dividimos este término entre el valor medio $\bar{x}$, podemos calcular la incertidumbre relativa σ_r que es tolerable a un nivel definido de confianza:

$$\sigma_r = \frac{ts_s}{\bar{x}\sqrt{N}} \tag{8.8}$$

Si resolvemos la ecuación 8.8 para el número de muestras *N*, obtenemos

$$N = \frac{t^2 s_s^2}{\bar{x}^2 \sigma_r^2} \tag{8.9}$$

El utilizar *t*, en lugar de *z*, en la ecuación 8.9 provoca que el valor *t*, en sí mismo, dependa de *N*, lo cual es una complicación extra. Normalmente, sin embargo, podemos resolver la ecuación por iteración como se muestra en el ejemplo 8.3 y podemos obtener el número deseado de muestras.

EJEMPLO 8.3

La determinación de cobre en una muestra de agua de mar resulta en un valor medio de 77.81 μg/L y una desviación estándar s_{mu} de 1.74 μg/L. (*Nota*: Las cifras insignificantes fueron mantenidas porque estos resultados se utilizarán más adelante en otros cálculos.) ¿Cuántas muestras deben ser analizadas para obtener una desviación estándar relativa de 1.7% en los resultados, a un 95% de nivel de confianza?

Solución

Comenzamos suponiendo que tenemos un número infinito de muestras, el cual corresponde a un valor *t* de 1.96 a un nivel de confianza del 95%. Dado que $\sigma_r = 0.017$, $S_{mu} = 1.74$ y $\bar{x} = 77.81$, la ecuación 8.9 resulta en

$$N = \frac{(1.96)^2 \times (1.74)^2}{(0.017)^2 \times (77.81)^2} = 6.65$$

Redondeamos este resultado a 7 muestras y encontramos que el valor *t* para 6 grados de libertad es 2.45. Utilizando este valor *t*, calculamos ahora un segundo valor para *N*, el cual es 10.38. Si ahora utilizamos 9 grados de libertad y $t = 2.26$, el siguiente valor es $N = 8.84$. Las iteraciones convergen con un valor *N* de aproximadamente 9. Observe que sería una buena estrategia reducir el muestreo incierto de tal manera que se necesitará un menor número de muestras.

8C MANEJO AUTOMATIZADO DE MUESTRAS

El manejo automatizado de muestras puede conducir a un mayor rendimiento (más análisis por unidad de tiempo), una mayor confiabilidad y menores costos que el procesamiento manual de las muestras.

Una vez que se ha realizado el muestreo y que se ha seleccionado el número de muestras y de réplicas, debe iniciar el procesamiento de muestras (recuerde la figura 1.2). Muchos laboratorios utilizan actualmente métodos automatizados para el manejo de muestras porque son confiables y rentables. En algunos casos, el manejo automatizado de muestras se utiliza solo para operaciones específicas, como el disolver la muestra y retirar las interferencias. En otros casos, todos los pasos restantes en el procedimiento analítico están

automatizados. A continuación describimos dos métodos distintos para el manejo automatizado de muestras: los métodos de **lote,** o **discreto,** y el de **flujo continuo**.

Métodos discretos

Los instrumentos automatizados que procesan de manera discreta las muestras suelen imitar las operaciones que se realizarían manualmente. Se utilizan robots de laboratorio para procesar muestras que pueden representar un riesgo para las personas o donde se requiere un gran número de pasos rutinarios. Este tipo de robots de laboratorio, adecuados para estos propósitos, están disponibles desde mediados de la década de 1980.[9] El sistema robótico es controlado por una computadora para que pueda ser programado por el usuario. Los robots se pueden utilizar para diluir, filtrar, dividir, pulverizar, centrifugar, homogeneizar, extraer y tratar muestras con reactivos. También pueden ser habilitados para calentar y agitar muestras, dispensar volúmenes determinados de líquidos, inyectar muestras en columnas cromatográficas, pesar muestras y transportarlas a un instrumento adecuado para su análisis.

Algunos procesadores de muestra discretos solo han automatizado el paso de medición del procedimiento o unos cuantos pasos químicos, así como la etapa de medición. Los analizadores discretos han sido ampliamente usados en química clínica y actualmente existe una gran variedad de este tipo de analizadores disponibles. Algunos de estos analizadores son para propósitos generales y son capaces de llevar a cabo distintos tipos de determinaciones, a menudo mediante principios de acceso aleatorio. Otros están destinados para una aplicación o para unos cuantos métodos específicos, como la determinación de glucosa o electrolitos en la sangre.[10]

Métodos de flujo continuo

En los métodos de flujo continuo, la muestra se coloca en un flujo en el cual se puede realizar un número de operaciones mientras la muestra es transportada, mediante flujo, hacia un detector. Por lo tanto, estos sistemas se comportan como analizadores automatizados porque realizan no solo operaciones de procesamiento, sino también el paso final de medición. Ese tipo de operaciones de procesamiento de muestra pueden ser adición de reactivos, dilución, incubación, mezclado, diálisis, extracción y muchos otros que pueden ser implementados entre el punto de introducción de la muestra y el de la detección. Existen dos tipos distintos de sistemas de flujo continuo: analizadores de flujo segmentado y analizadores de inyección de flujo.

❮ El analizador de flujo segmentado y el analizador de inyección de flujo son dos tipos de analizadores de flujo continuo.

El analizador de flujo segmentado divide la muestra en segmentos discretos separados por burbujas de aire, como se muestra en la **figura 8.7*a***. Como se muestra en la **figura 8.7*b***, las burbujas de gas representan una barrera que evita que la muestra se difunda, por procesos de dispersión, a lo largo de la tubería. Las burbujas confinan la muestra y minimizan la contaminación entre las diferentes muestras. También mejoran el mezclado entre las muestras y los reactivos. Los perfiles de concentración del analito se muestran en la **figura 8.7*c*.** Las muestras se introducen, como un solo bloque, en un muestreador (lado izquierdo). Al tiempo que las muestras alcanzan el detector, ocurre un poco de ensanchamiento de la señal causado por la dispersión. Por lo tanto, el tipo de señal mostrado del lado derecho es utilizado para obtener información cuantitativa del analito. Las muestras pueden ser analizadas a una velocidad de entre 30 a 120 muestras por hora.

La **dispersión** es el ensanchamiento de una banda o es el fenómeno de mezclado que resulta del acoplamiento entre el flujo diluido y la difusión molecular. La **difusión** es el transporte de masa favorecido por un gradiente de concentración.

---

[9]Para una mayor descripción de los robots de laboratorio, véase *Handbook of Clinical Automation, Robotics and Optimization*, G. J. Kost, ed. Nueva York: Wiley, 1996; J. R. Strimaitis, *J. Chem. Educ.*, **1989**, *66*, A8, DOI: 10.1021/ed066pA8, y **1990**, *67*, A20, DOI: 10.1021/ed067pA20; W. J. Hurst y J. W. Mortimer, *Laboratory Robotics*, Nueva York: VCH Publishers, 1987.

[10]Para una discusión más extensa de los analizadores clínicos discretos, véase D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6a. ed., Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007, pp. 942–947.

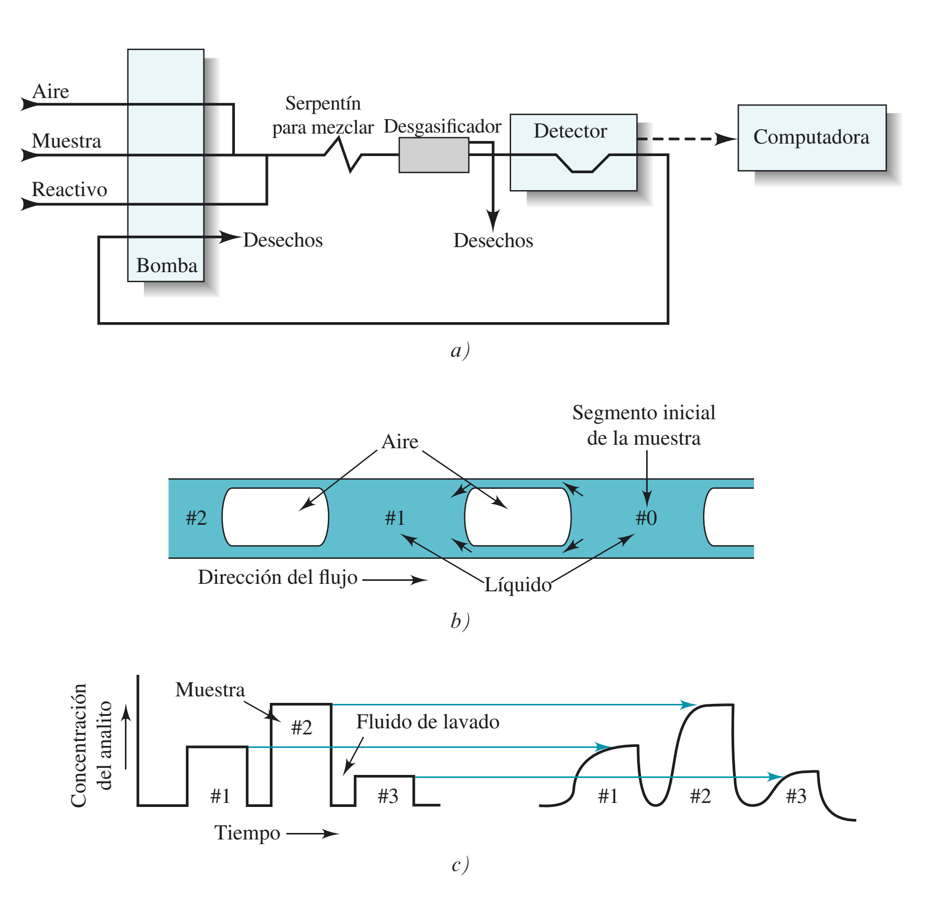


Figura 8.7 Analizador de flujo continuo segmentado. Las muestras son colocadas en el muestreador a partir de frascos o tubos y son inyectadas al distribuidor, donde son mezcladas con uno o más reactivos. El aire es inyectado también para segmentar las muestras con burbujas. Las burbujas son removidas por el desgasificador antes de que el flujo alcance el detector. La muestra segmentada se observa en mayor detalle en la parte *b)*. Las burbujas minimizan la dispersión de la muestra que puede causar el ensanchamiento de las bandas y la contaminación entre muestras distintas. En la parte *c)* se muestran los perfiles de concentración del analito en el inyector de muestra y en el detector. Generalmente la altura del pico de la muestra está relacionada con la concentración del analito.

El análisis por inyección de flujo (FIA, por sus siglas en inglés) es un método desarrollado más reciente.[11] En el FIA las muestras se inyectan en un asa, o bucle, de inyección y de ahí hacia una corriente de flujo que contiene uno o más reactivos, como se muestra en la **figura 8.8*a***. La muestra en bloque se dispersa de manera controlada antes de alcanzar el detector, como se ilustra en la **figura 8.8*b***. El inyectar la muestra en el flujo del reactivo produce el tipo de respuestas mostradas del lado derecho. En el FIA de zonas fusionadas, la muestra y el reactivo se inyectan en un flujo transportador y son combinados en un soporte mezclador. Tanto en el FIA normal como en el de zonas fusionadas la dispersión de la muestra es controlada por el tamaño de la muestra, la velocidad del flujo y la longitud y diámetro de la tubería. También es posible detener el flujo cuando la muestra alcance el detector para permitir la medición de los perfiles concentración-tiempo para métodos cinéticos (véase el capítulo 30).

Los sistemas de inyección de flujo también pueden incorporar varias unidades de procesamiento de muestras, como módulos de extracción de disolvente, módulos de diálisis, módulos de calentamiento y otros. Las muestras pueden ser procesadas por medio de FIA a velocidades que varían entre 60 y 300 muestras por hora. Desde la introducción del FIA a mediados de la década de 1970, muchas variantes del FIA normal han sido desarrolladas. Estas incluyen el FIA de flujo inverso, el análisis de inyección secuencial y la tecnología de "laboratorio en una válvula".[12] También se han reportado sistemas FIA

[11]Para mayor información sobre FIA, véase J. Ruzicka y E. H. Hansen, *Flow Injection Analysis*, 2a. ed. Nueva York: Wiley, 1988; M. Valcarcel y M. D. Luque de Castro, *Flow Injection Analysis: Principles and Applications*, Chichester, England: Ellis Horwood, 1987; B. Karlberg y G. E. Pacey, *Flow Injection Analysis: A Practical Guide*, Nueva York: Elsevier, 1989; M. Trojanowicz, *Flow Injection Analysis: Instrumentation and Applications*, River Edge, NJ: World Scientific Publication, 2000; E. A. G. Zagatto, C. C. Olivera, A. Townshend y P. J. Worsfold, *Flow Analysis with Spectrophotometric and Luminometric Detection*, Waltham MA: Elsevier, 2012.

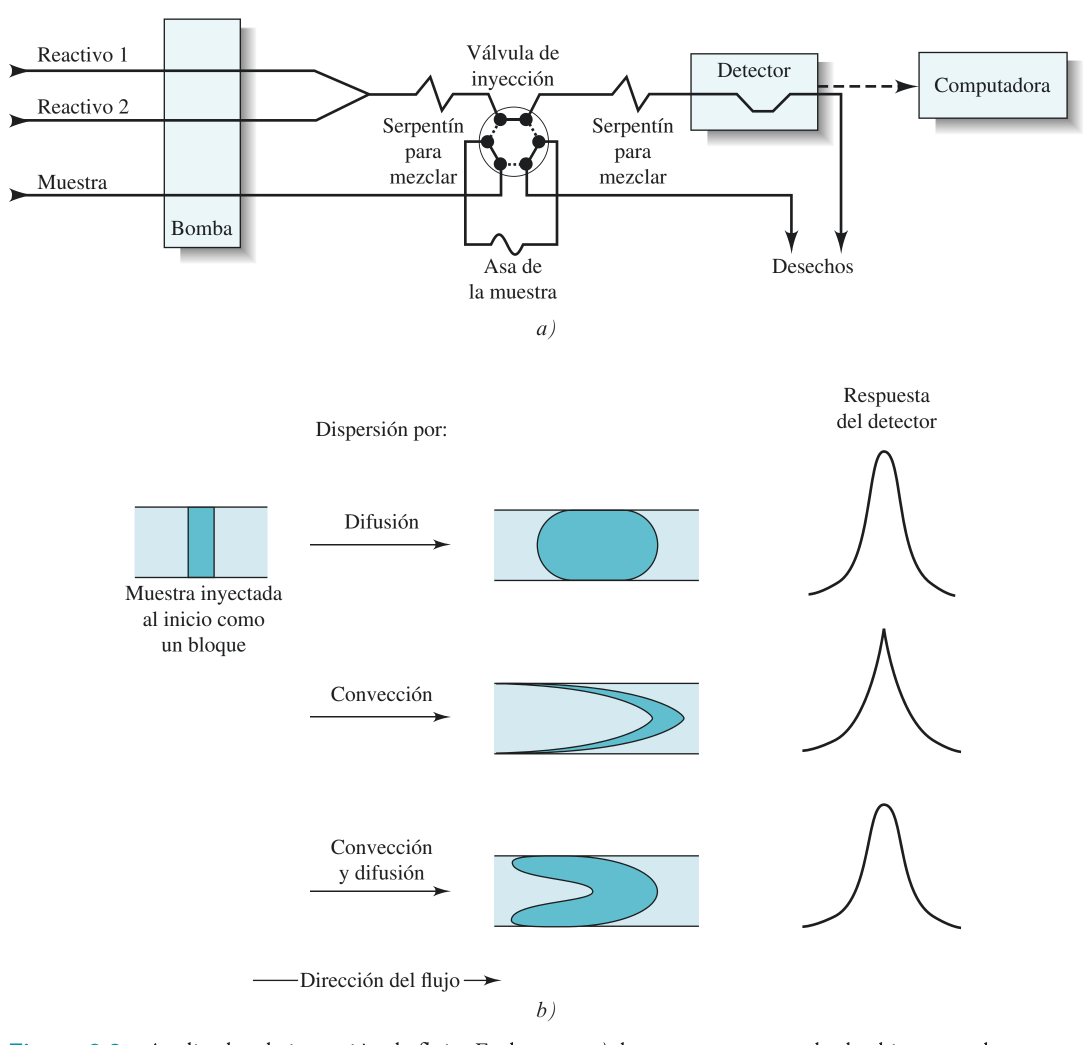


Figura 8.8 Analizador de inyección de flujo. En la parte *a)*, la muestra se carga desde el inyector de muestra hacia la válvula de muestreo. La válvula, mostrada en la posición de carga, tiene una segunda posición de inyección representada por las líneas punteadas. Cuando se mueve hacia la posición de inyección, el flujo que contiene el reactivo pasa a través del asa de la muestra. La muestra y el reactivo se mezclan y reaccionan en la espiral de mezcla antes de alcanzar el detector. En este caso, el bloque de la muestra se dispersa antes de alcanzar el detector, parte *b)*. El perfil de concentración que resulta (respuesta del detector) depende del grado de dispersión.

miniaturizados que utilizan microfluidos, comúnmente llamados tecnología de "laboratorio en un chip" (véase el artículo 8.1).

8D ESTANDARIZACIÓN Y CALIBRACIÓN

Una parte muy importante de todos los procedimientos analíticos son los procesos de calibración y de estandarización. La **calibración** determina la relación entre la respuesta analítica y la concentración del analito. Esta relación se determina comúnmente mediante el uso de **estándares químicos**. Los estándares utilizados se pueden preparar a partir de reactivos purificados, si están disponibles, o de reactivos estandarizados por métodos cuantitativos clásicos (véanse los capítulos 12 a 17). Lo más común es que los estándares utilizados se preparan de manera externa con respecto a las disoluciones del analito (métodos

[12]Para más información sobre las variantes del FIA, véase D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6a. ed., Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007, pp. 939–940.

ARTÍCULO 8.1

El laboratorio en un chip

El desarrollo de los sistemas de microfluidos en los cuales las operaciones son miniaturizadas a la escala de un circuito integrado ha permitido la fabricación de un **laboratorio completo en un chip** o un **microsistema de análisis total** (μtas, por sus siglas en inglés).[13] La miniaturización de las operaciones de laboratorio a la escala del chip promete disminuir los costos del análisis al reducir la cantidad de reactivos consumidos y la producción de desechos al automatizar los procedimientos y al aumentar el número de análisis realizados por día. Ha habido varios acercamientos para implementar el concepto de laboratorio en un chip. El más exitoso utiliza la misma tecnología fotolitográfica que la empleada para preparar circuitos electrónicos integrados. Esta tecnología se usa para producir las válvulas, sistemas de propulsión y cámaras de reacción necesarias para desarrollar un análisis químico. El desarrollo de los dispositivos de microfluidos es un área muy activa que involucra a científicos e ingenieros tanto de laboratorios académicos como de los industriales.[14]

Al principio, los canales y mezcladores de flujo de microfluidos estaban acoplados con sistemas de propulsión y válvulas tradicionales de una escala macro. La reducción de los canales de flujo prometía grandes avances, pero las ventajas del bajo consumo de reactivos y la automatización completa no se han alcanzado aún. Sin embargo, en desarrollos más recientes se han utilizado los sistemas monolíticos en los cuales los sistemas de propulsión, mezcladores, canales de flujo y válvulas están integradas en una estructura única.[15]

Varios sistemas diferentes de propulsión de fluidos han sido probados para los sistemas de microfluidos, incluyendo electroósmosis (véase el capítulo 34), bombas mecánicas microfabricadas e hidrogeles que emulan a los músculos humanos. También han sido implementadas las técnicas de inyección, así como los métodos de separación, como la cromatografía líquida (capítulo 33), electroforesis en capilar y cromatografía electrocinética en capilar (capítulo 34). La figura 8A.1 representa el diagrama de una microestructura utilizada para FIA. La unidad monolítica está fabricada de dos capas de polidimetil siloxano (PDMS) que están unidas permanentemente. Los canales de fluidos tienen un ancho de 100 μm y una altura de 10 μm. El dispositivo entero mide 2.0 cm por 2.0 cm. Una cubierta de vidrio permite obtener imágenes ópticas de los canales por medio de fluorescencia excitada por un laser del ion Ar.

Actualmente, varias compañías comercializan y desarrollan dispositivos de laboratorio o analizadores en chip. Un analizador comercial permite el análisis de ADN, ARN, proteínas y células. Otro dispositivo comercial de microfluidos es utilizado para cromatografía líquida de nanoflujo y proporciona una interfaz para un detector de especrometría de masas de electrospray (véase el capítulo 29). Los analizadores en un chip están proyectados para realizar análisis para la búsqueda de fármacos, secuenciación de ADN y para detectar formas de vida en la Tierra, Marte y otros planetas. Estos dispositivos pueden volverse importantes conforme la tecnología madure.

Figura 8A.1 Diagrama de una estructura microfabricada para FIA. Los canales de microfluidos se muestran en azul, mientras que los canales de control (bombas y válvulas) se muestran en negro. Los componentes son *a)* una bomba peristáltica, *b)* válvula de inyección, *c)* cámara de mezclado o de reacción y *d)* selector de muestra. Los círculos azules representan los depósitos de fluido. Los números 1) y 2) son muestras, la parte 3) es el transportador, 4) el reactivo, y 5) y 6) son depósitos de desechos. La estructura completa mide 2.0 cm por 2.0 cm. (Reimpreso (adaptado) con autorización de A. M. Leach, A. R. Wheeler y R. N. Zare, *Anal. Chem.*, **2003**, *75*, 967. Copyright 2003 American Chemical Society.)

[13]Para revisiones de este tipo de sistemas, véase P. S. Dittrich, K. Tachikawa y A. Manz, *Anal. Chem.*, **2006**, *78*, 3887, DOI: 10.1021/ac0605602; T. Vilkner, D. Janasek y A. Manz, *Anal. Chem.*, **2004**, *76*, 3373, DOI: 10.1021/ac040063q; D. R. Reyes, D. Iossifidis, P. A. Auroux y A. Manz, *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 2623, DOI: 10.1021/ac0202435; P. A. Auroux, D. Iossifidis, D. R. Reyes y A. Manz, *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 2637, DOI: 10.1021/ac020239t.

[14]Véase N. A. Polson and M. A. Hayes, *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 313A, DOI: 10.1021/ac0124585.

[15]A. M. Leach, A. R. Wheeler y R. N. Zare, *Anal. Chem.*, **2003**, *75*, 967, DOI: 10.1021/ac026112l.

estándares externos). En el caso del estudio sobre la muerte de venados del artículo 1.1, la concentración de arsénico fue determinada por la calibración de la escala de absorbancia de un espectrofotómetro con disoluciones estándar externas cuya concentración de arsénico era conocida. En algunos casos se intenta reducir la interferencia originada por otros componentes de la matriz de la muestra, llamados **concomitantes**, al utilizar estándares que se añaden a la disolución del analito (métodos estándares internos o métodos estándar de adición) o mediante la igualación o modificación de la matriz. Casi todos los métodos analíticos requieren algunos tipos de calibración basados en estándares químicos. Los métodos gravimétricos (capítulo 12) y algunos métodos colorimétricos (capítulo 22) están entre los pocos métodos **absolutos** que no dependen de la calibración con estándares químicos. En esta sección se describen los tipos de procedimientos de calibración más comunes.

8D.1 Comparación con estándares

A continuación describimos dos tipos de métodos de comparación: técnicas de comparación directa y procedimientos de valoración.

Comparación directa

Algunos procedimientos analíticos involucran la comparación de una propiedad del analito (o del producto de una reacción con el analito) con estándares tales que la propiedad evaluada iguala o prácticamente reproduce aquella del estándar. Por ejemplo, en los primeros colorímetros, el color producido como resultado de una reacción química del analito era comparado con el color producido al utilizar estándares, en lugar del analito en la misma reacción. Si la concentración del estándar era variada mediante diluciones, por ejemplo, era posible igualar los colores de manera muy precisa. La concentración del analito era igual a la concentración de los estándares diluidos. Este tipo de procedimientos se conocen como **comparación nula** o **métodos de isomación**.[16] Con la ayuda de algunos instrumentos modernos, se utiliza una variación de este procedimiento para determinar si la concentración del analito supera o es menor que un nivel de umbral. El artículo 8.2 proporciona un ejemplo de cómo esta **comparación** puede utilizarse para determinar si el nivel de aflatoxina en una muestra supera el nivel tóxico. No es necesario saber la concentración exacta de aflatoxina. El instrumento de comparación solo necesita indicar que el umbral ha sido superado. Alternativamente, la concentración aproximada del analito puede ser determinada por la comparación del color de la disolución desconocida con aquel o aquellos de los estándares utilizados.

ARTÍCULO 8.2

Un método comparativo para las aflatoxinas[17]

Las aflatoxinas son carcinógenos potenciales que producen algunos mohos del maíz, del cacahuate y de otros alimentos; son incoloras, inodoras y carecen de sabor. La toxicidad de las aflatoxinas se hizo evidente tras las secuelas de una "mortandad de pavos" que involucró a más de cien mil aves en Inglaterra en 1960. Un método para detectar aflatoxinas es a través de un inmunoensayo de unión competitiva (véase el artículo 11.2).

En el método de comparación, los anticuerpos específicos para la aflatoxina son unidos sobre un compartimento de plástico, o hueco, de un microtitulante contenido en una placa, como se muestra en la **figura 8A.2**. Las aflatoxinas se comportan como un antígeno. Durante el análisis, una reacción enzimática produce la formación de un producto azul. Conforme la cantidad de aflatoxina en la muestra aumenta,

(continúa)

[16] Véase, por ejemplo, H. V. Malmstadt y J. D. Winefordner, *Anal. Chim. Acta*, **1960**, *20*, 283, DOI: 10.1016/0003-2670(59)80066-0; L. Ramaley y C. G. Enke, *Anal. Chem.*, **1965**, *37*, 1073, DOI: 10.1021/ac60227a041.
[17] P. R. Kraus, A. P. Wade, S. R. Crouch, J. F. Holl y B. M. Miller, *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 1387, DOI: 10.1021/ac00165a007.

el azul disminuye en intensidad. El instrumento que mide la intensidad del color es un comparador básico de fibra óptica mostrado en la **figura 8A.3**. En la modalidad representada, el instrumento compara la intensidad del color de la muestra con aquella de la disolución de referencia e indica si el nivel de aflatoxina supera el umbral definido. En otra modalidad, una serie de estándares de concentración en aumento se coloca en el hueco del portamuestras de referencia. La concentración de la muestra de aflatoxina se encuentra entonces entre los dos estándares que son un poco más y un poco menos concentrados que el analito, como indican los diodos emisores de luz (LED, por sus siglas en inglés) verde y roja.



Figura 8A.2 Placas de microtitulación. Existen diferentes tamaños y configuraciones disponibles en el mercado. La mayoría son arreglos de 24 o 96 huecos. Algunas son tiras o pueden ser cortadas en tiras.

Muestras
Referencia
Soporte para los huecos de las placas de microtitulación
Fotodetectores
Fibra óptica
LED
a)

LED rojo
Comparación electrónica
Fotodetectores
Muestra
Referencia
LED
b)

LED verde
Comparación electrónica
Fotodetectores
Muestra
Referencia
LED
c)

Figura 8A.3 Comparador óptico. *a)* Una fibra óptica que se divide en dos ramas conduce luz desde un diodo emisor de luz (LED) a través de los recipientes de la muestra y de la referencia, ambos en placas de microtitulación. En la modalidad de comparación, un estándar que contiene el nivel de umbral del analito (aflatoxina) se coloca en uno de los huecos del portamuestras de la referencia. Las muestras que contienen cantidades desconocidas del analito se colocan en los huecos del portamuestra de la muestra. Si esta contiene una mayor cantidad de aflatoxina que el estándar (parte *b*), el recipiente de la muestra absorberá menos luz a 650 nm que el recipiente de referencia. Un circuito electrónico enciende un LED rojo para indicar una cantidad peligrosa de aflatoxina. Si la muestra contiene menos aflatoxina que el estándar (parte *c*)), se enciende un LED verde (recuerde que más aflatoxina significa un color menos intenso).

Valoraciones

Las valoraciones son uno de los procedimientos analíticos más exactos. En una valoración, el analito reacciona con un agente estándar (el titulante) en una forma estequiométrica conocida. Normalmente la cantidad de titulante se varía hasta alcanzar la equivalencia química, la cual es indicada por el cambio de color de un indicador químico o por un cambio en la respuesta de un instrumento. La cantidad del reactivo estandarizado necesaria para alcanzar la equivalencia química puede relacionarse mediante la estequiometría con la cantidad de analito presente . Una valoración es, por lo tanto, un tipo de comparación química.

Por ejemplo, en la valoración del ácido fuerte HCl con la base fuerte NaOH se utiliza una disolución estandarizada de NaOH para determinar la cantidad de HCl presente. La reacción es

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

La disolución estandarizada de NaOH se añade mediante una bureta hasta que el indicador fenolftaleina cambia de color. En este punto, llamado **punto final**, el número de moles de NaOH añadido es aproximadamente igual al número de moles de HCl presente al inicio.

El procedimiento de valoración es muy general y se utiliza para una amplia gama de determinaciones. Entre los capítulos 13 y 17 discutimos los detalles de las valoraciones ácido-base, las valoraciones por formación de complejos y las valoraciones por precipitación. Las valoraciones basadas en reacciones de oxidación/reducción son el tema del capítulo 19.

8D.2 Calibración estándar externa

En la **calibración estándar externa** se preparan una serie de disoluciones estándar independientes de la muestra. Los estándares son utilizados para establecer la **función de calibración** del instrumento, la cual es obtenida a partir del análisis de la respuesta del instrumento como una función de la concentración del analito. Idealmente, en el proceso de calibración se utilizan tres o más disoluciones estándar, aunque en algunas determinaciones de rutina dos puntos de calibración pueden ser suficientes.

La función de calibración puede obtenerse gráfica o matemáticamente. Por lo general, se utiliza una grafica de la respuesta de un instrumento con respecto a las concentraciones conocidas del analito para producir una **curva de calibración**, llamada en ocasiones **curva de trabajo**. Es deseable que la curva de calibración sea lineal en, por lo menos, el intervalo de las concentraciones del analito. Una curva de calibración lineal de absorbancia con respecto a la concentración del analito se representa en la **figura 8.9**. Para los métodos gráficos se dibuja una línea recta por los puntos experimentales (mostrados como círculos). La relación lineal se utiliza entonces para *predecir* la concentración de una disolución desconocida de analito, que aquí tiene una absorbancia de 0.505. Gráficamente, esta predicción se realiza al localizar la absorbancia sobre la línea y luego encontrando la concentración correspondiente a dicha absorbancia (0.0044 M). La concentración encontrada es relacionada de nuevo con la concentración del analito en la muestra original aplicando los factores de dilución apropiados a partir de los pasos de preparación de la muestra.

El análisis computarizado de datos numéricos ha reemplazado a los métodos gráficos de calibración, los cuales son raramente utilizados, excepto para la confirmación visual de resultados. Los métodos estadísticos, como el método de mínimos cuadrados, son utilizados en forma rutinaria para encontrar la ecuación matemática que describe una función de calibración. La concentración de las muestras o incógnitas se encuentra entonces por la función de calibración.

Método de mínimos cuadrados

La curva de calibración mostrada en la figura 8.9 es para la determinación de Ni(II) por la reacción con exceso de tiocianato para formar un ion complejo absorbente $[Ni(SCN)]^+$.

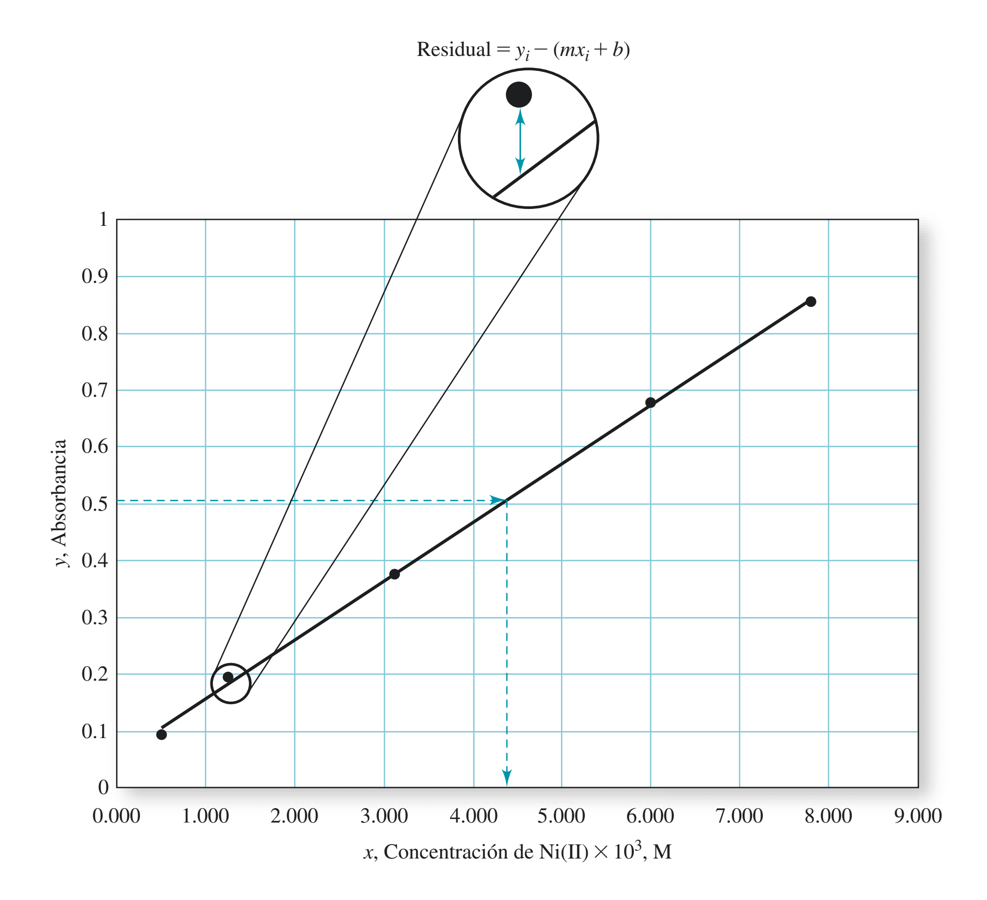


Figura 8.9 Curva de calibración de absorbancia en función de la concentración de analito para una serie de estándares. Los datos de los estándares se representan como círculos rellenos. La curva de calibración es utilizada de manera inversa para obtener la concentración de una muestra de concentración desconocida con una absorbancia de 0.505. La absorbancia se localiza en la línea, y la concentración correspondiente a dicha absorbancia se obtiene al extrapolarla con el eje x (líneas punteadas). Los residuales son distancias sobre el eje y entre los puntos que corresponden a los datos y a la línea predicha, como se muestra en el inserto.

La ordenada es la variable dependiente, absorbancia, mientras que la abscisa es la variable independiente, concentración de Ni(II). Como es típico, y normalmente deseable, la gráfica se aproxima a una línea recta. Observe que, debido a la presencia de errores indeterminados en el proceso de medición, no todos los datos experimentales caen exactamente sobre la línea. Por lo tanto, el investigador debe intentar ajustar la "mejor" línea recta entre los datos. El **análisis de regresión** proporciona los medios para obtener, de manera objetiva, este tipo de líneas y también para especificar las incertidumbres asociadas con su uso posterior. En esta sección discutimos el método básico de **mínimos cuadrados** para datos bidimensionales.

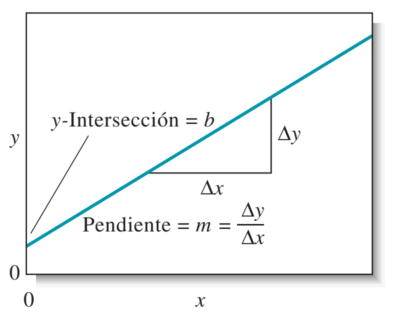
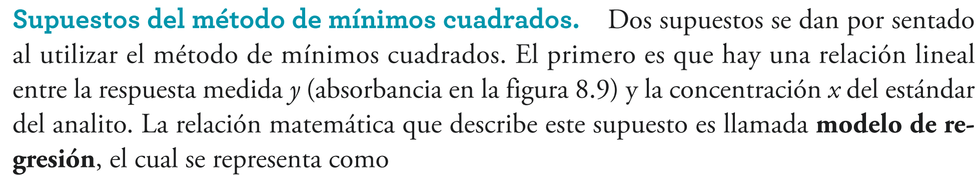


Figura 8.10 La pendiente y la intersección de una línea recta.



Supuestos del método de mínimos cuadrados. Dos supuestos se dan por sentado al utilizar el método de mínimos cuadrados. El primero es que hay una relación lineal entre la respuesta medida y (absorbancia en la figura 8.9) y la concentración x del estándar del analito. La relación matemática que describe este supuesto es llamada **modelo de regresión**, el cual se representa como

$$y = mx + b$$

donde b es la ordenada al origen (el valor de y cuando x es cero) y m es la pendiente de la línea (véase la **figura 8.10**). También suponemos que cualquier desviación de los puntos individuales de la línea recta se deben a errores en la *medición*; es decir, damos por sentado que no hay error en los valores de x de los puntos (concentraciones). Ambos supuestos son apropiados para métodos analíticos, pero tenga en cuenta que, siempre que haya una incertidumbre significativa en los datos x, el análisis básico lineal de mínimos cuadrados puede no dar como resultado la mejor línea recta. En esos casos, son necesarios otros tipos de **análisis de correlación** más complejos. Además, los análisis de mínimos cuadrados simples pueden



El método de mínimos cuadrados supone una relación lineal real entre la respuesta y y la variable independiente x. Además, asume que no hay errores en los valores x.

no ser apropiados cuando las incertidumbres en los valores y varían significativamente con x. En esas circunstancias, es necesario aplicar diferentes factores de ponderación a los puntos y realizar un **análisis de mínimos cuadrados ponderado**.

Cuando hay incertidumbre en los valores x, el análisis básico de mínimos cuadrados puede no dar como resultado la mejor línea recta. En su lugar, debe utilizarse un análisis de correlación.

Determinación de la línea de mínimos cuadrados. El procedimiento de mínimos cuadrados puede ser ilustrado con la ayuda de la curva de calibración para la determinación de Ni(II) mostrada en la figura 8.9. El tiocianato fue añadido a los estándares de Ni(II) y las absorbancias fueron medidas como una función de la concentración de Ni(II). La desviación vertical de cada punto con respecto a la línea recta es llamada **residual**, como se muestra en el recuadro. La línea generada por el método de mínimos cuadrados es aquella que minimiza la suma de los cuadrados de los residuales para todos los puntos. Además de proporcionar el mejor ajuste entre los datos experimentales y la línea recta, el método proporciona las desviaciones estándar para m y b.

El método de mínimos cuadrados encuentra la suma de cuadrados *(sum of squares)* de los residuales SS_{resid} y minimiza la suma utilizando el cálculo.[18] El valor de SS_{resid} se encuentra a partir de

$$SS_{\text{resid}} = \sum_{i=1}^{N}[y_i - (b + mx_i)]^2$$

donde N es el número de puntos utilizados. El cálculo de la pendiente y la intersección es simplificado cuando se definen tres cantidades S_{xx}, S_{yy} y S_{xy} como sigue:

Las ecuaciones para S_{xx} y S_{yy} son los numeradores en las ecuaciones para la varianza en x y la varianza en y. De igual forma, S_{xy} es el numerador en la covarianza de x y y.

$$S_{xx} = \sum(x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N} \tag{8.10}$$

$$S_{yy} = \sum(y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N} \tag{8.11}$$

$$S_{xy} = \sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N} \tag{8.12}$$

donde x_i y y_i son pares de datos individuales para x y y, N es el número de pares, y $\bar{x}$ y $\bar{y}$ son los valores promedio para x y y, es decir, $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N}$ y $\bar{y} = \frac{\sum y_i}{N}$.

Observe que S_{xx} y S_{yy} son la suma de cuadrados de las desviaciones de la media para los valores individuales de x y y. Las expresiones mostradas en la parte derecha de las ecuaciones 8.10 a 8.12 son más convenientes cuando se utiliza una calculadora sin una función de regresión descrita.

Seis cantidades útiles se pueden derivar a partir de S_{xx}, S_{yy} y S_{xy}:

1. La pendiente de la línea, m:

$$m = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \tag{8.13}$$

2. La intersección en y, b:

$$b = \bar{y} - m\bar{x} \tag{8.14}$$

[18] El procedimiento involucra la diferenciación de SS_{resid} primero con respecto a m y después a b e igualando a cero las derivadas. Esta operación produce dos ecuaciones, denominadas ecuaciones normales, para las dos incógnitas m y b. Estas ecuaciones se resuelven posteriormente para dar la mejor estimación de estos parámetros por mínimos cuadrados.

3. La desviación estándar alrededor de la regresión, s_r:

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N - 2}} \tag{8.15}$$

4. La desviación estándar de la pendiente, s_m:

$$s_m = \sqrt{\frac{s_r^2}{S_{xx}}} \tag{8.16}$$

5. La desviación estándar de la intersección en y, s_b:

$$s_b = s_r\sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} = s_r\sqrt{\frac{1}{N - (\sum x_i)^2/\sum x_i^2}} \tag{8.17}$$

6. La desviación estándar para los resultados obtenidos a partir de la curva de calibración, s_c:

$$s_c = \frac{s_r}{m}\sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y}_c - \bar{y})^2}{m^2 S_{xx}}} \tag{8.18}$$

La ecuación 8.18 nos proporciona una forma de calcular la desviación estándar a partir de la media $\bar{y}_c$ de un conjunto de M análisis de las réplicas de incógnitas cuando se utiliza una curva de calibración que contiene N puntos; recuerde que $\bar{y}$ es el valor medio de y para los N puntos de calibración. Esta ecuación es solo una aproximación y supone que la pendiente y la intersección en y son parámetros independientes, lo cual no es estrictamente verdadero.

La desviación estándar alrededor de la regresión s_r (ecuación 8.15) es la desviación estándar para y cuando las desviaciones son medidas a partir de la línea recta que resulta de la predicción de mínimos cuadrados, y no a partir de la media de y (como es el caso normal). El valor de s_r está relacionado con SS_{resid} por

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}[y_i - (b + mx_i)]^2}{N - 2}} = \sqrt{\frac{SS_{resid}}{N - 2}}$$

La **desviación estándar alrededor de la regresión**, también llamado **error estándar de la estimación**, o simplemente **error estándar**, es una medida aproximada de la magnitud de una desviación estándar de la línea de regresión.

En esta ecuación el número de grados de libertad es $N - 2$ porque se pierde un grado de libertad en el cálculo de m y uno en la determinación de b. La desviación estándar alrededor de la regresión es llamada **error estándar de la estimación**. Corresponde aproximadamente al tamaño de una desviación estándar de la línea de regresión estimada. Los ejemplos 8.4 y 8.5 presentan cómo estas cantidades son calculadas y utilizadas. Con la ayuda de computadoras, los cálculos son realizados mediante un programa de hojas de cálculo, como Microsoft® Excel.[19]

EJEMPLO 8.4

Realice un análisis de mínimos cuadrados de los datos de calibración para la determinación de isooctano en una mezcla de hidrocarburos proporcionada en las dos primeras columnas de la **tabla 8.1**.

[19]Véase S. R. Crouch y F. J. Holler, *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed., Belmont CA: Brooks-Cole, 2014, cap. 4.

TABLA 8.1

Datos de calibración para la determinación cromatográfica de isooctano en una mezcla de hidrocarburos

Moles presentes de isooctano, x_i	Área del pico y_i	x_i^2	y_i^2	$x_i y_i$
0.352	1.09	0.12390	1.1881	0.38368
0.803	1.78	0.64481	3.1684	1.42934
1.08	2.60	1.16640	6.7600	2.80800
1.38	3.03	1.90440	9.1809	4.18140
1.75	4.01	3.06250	16.0801	7.01750
5.365	12.51	6.90201	36.3775	15.81992

Las columnas 3, 4 y 5 de la tabla contienen los valores computados para x^2_i, y^2_i y $x_i y_i$, con sus sumas que aparecen como la última entrada en cada columna. Observe que el número de dígitos conservados en los valores computados debe ser *el máximo permitido por la calculadora o computadora*, es decir, *el redondeo no debe realizarse hasta que haya finalizado el cálculo.*

❮ *No* redondee hasta que los cálculos hayan finalizado.

Solución

Ahora sustituimos en las ecuaciones 8.10, 8.11 y 8.12 y obtenemos

$$S_{xx} = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N} = 6.9021 - \frac{(5.365)^2}{5} = 1.14537$$

$$S_{yy} = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N} = 36.3775 - \frac{(12.51)^2}{5} = 5.07748$$

$$S_{xy} = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N} = 15.81992 - \frac{5.365 \times 12.51}{5} = 2.39669$$

La sustitución de estas cantidades en las ecuaciones 8.13 y 8.14 produce

$$m = \frac{2.39669}{1.14537} = 2.0925 \approx 2.09$$

$$b = \frac{12.51}{5} - 2.0925 \times \frac{5.365}{5} = 0.2567 \approx 0.26$$

Por lo tanto, la ecuación para la línea de mínimos cuadrados es

$$y = 2.09x + 0.26$$

Al sustituir en la ecuación 8.15 obtenemos la desviación estándar alrededor de la regresión,

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N - 2}} = \sqrt{\frac{5.07748 - (2.0925)^2 \times 1.14537}{5 - 2}} = 0.1442 \approx 0.14$$

y la sustitución en la ecuación 8.16 da la desviación estándar de la pendiente,

$$s_m = \sqrt{\frac{s_r^2}{S_{xx}}} = \sqrt{\frac{(0.1442)^2}{1.14537}} = 0.13$$

Finalmente, encontramos la desviación estándar de la intersección a partir de la ecuación 8.17:

$$s_b = 0.1442\sqrt{\frac{1}{5 - (5.365)^2/6.9021}} = 0.16$$

EJEMPLO 8.5

La curva de calibración del ejemplo 8.4 fue utilizada para la determinación cromatográfica de isooctano en una mezcla de hidrocarburos. Se obtuvo un área de pico de 2.65. Calcule el porcentaje en moles de isooctano en la mezcla y la desviación estándar si el área fuera *a)* el resultado de una única medición y *b)* la media de cuatro mediciones.

Solución

En cada caso, la concentración desconocida se encuentra al rearreglar la ecuación de mínimos cuadrados para la línea, de la cual obtenemos

$$x = \frac{y - b}{m} = \frac{y - 0.2567}{2.0925} = \frac{2.65 - 0.2567}{2.0925} = 1.144 \text{ mol \%}$$

a) Sustituyendo en la ecuación 8.18, obtenemos

$$s_c = \frac{0.1442}{2.0925}\sqrt{\frac{1}{1} + \frac{1}{5} + \frac{(2.65 - 12.51/5)^2}{(2.0925)^2 \times 1.145}} = 0.076 \text{ mol \%}$$

b) Para la media de cuatro mediciones,

$$s_c = \frac{0.1442}{2.0925}\sqrt{\frac{1}{4} + \frac{1}{5} + \frac{(2.65 - 12.51/5)^2}{(2.0925)^2 \times 1.145}} = 0.046 \text{ mol \%}$$

Interpretación de los resultados de mínimos cuadrados. Cuanto más cercanos se encuentren los puntos a la línea predicha por el análisis de mínimos cuadrados, menores serán los residuales. La suma de cuadrados de los residuales, SS_{resid}, mide la variación en los valores observados de la variable dependiente (valores *y*) que no son explicados por la presunta relación lineal entre *x* y *y*.

$$SS_{resid} = \sum_{i=1}^{N} [y_i - (b + mx_i)]^2 \tag{8.19}$$

Podemos definir una suma total de los cuadrados SS_{tot} como

$$SS_{tot} = S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{\left(\sum y_i\right)^2}{N} \tag{8.20}$$

La suma total de los cuadrados es una medida de la variación total en los valores de *y* observados, ya que las desviaciones son medidas a partir del valor medio de *y*.

Una cantidad importante llamada **coeficiente de determinación** (R^2) mide la fracción de la variación observada en *y* que es explicada por la relación lineal y está dada por

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{resid}}{SS_{tot}} \tag{8.21}$$

Cuanto más cercano a la unidad sea el valor de R^2, el modelo lineal explicará mejor las variaciones en *y*, como se muestra en el ejemplo 8.6. Las diferencias entre S_{tot} y SS_{resid} es la suma de los cuadrados debido a la regresión, SS_{regr}. En contraste con SS_{resid}, SS_{regr} es una medida de la variación explicada. Podemos escribir

$$SS_{regr} = SS_{tot} - SS_{resid} \qquad y \qquad R^2 = \frac{SS_{regr}}{SS_{tot}}$$

Al dividir la suma de los cuadrados entre el número apropiado de grados de libertad, podemos obtener los valores medios cuadrados para una regresión y para los residuales (error) y posteriormente para el valor F. Este nos proporciona una estimación de la significancia de la regresión. El valor F es utilizado para probar la hipótesis nula que indica que la varianza total en y es igual a la varianza atribuida al error. Un valor menor de F que el valor de las tablas, en el nivel de confianza seleccionado, indica que la hipótesis nula debe ser aceptada y que la regresión no es significativa. Un valor mayor de F indica que la hipótesis nula debe ser rechazada y que la regresión es significativa.

❮ Una regresión significativa es aquella en la cual la variación en los valores y debido a la presunta relación lineal es grande comparada con la atribuida al error (residuales). Cuando la regresión es significativa, se obtiene un valor mayor de F.

EJEMPLO 8.6

Encuentre el coeficiente de determinación para los datos cromatográficos del ejemplo 8.4.

Solución

Para cada valor x_i, podemos calcular el valor predicho de y_i a partir de la relación lineal. Vamos a calcular los valores predichos de y_i, $\hat{y}_i$. Podemos escribir $\hat{y}_i = b + mx_i$ y completar una tabla con los valores observados de y_i, los valores predichos de $\hat{y}_i$, los residuales de $y_i - \hat{y}_i$ y los residuales cuadrados $(y_i - \hat{y}_i)^2$. Al sumar los últimos valores, obtenemos SS_{resid}, como se muestra en la **tabla 8.2**.

TABLA 8.2

Determinación de la suma de los cuadrados de los residuales

	x_i	y_i	$\hat{y}_i$	$y_i - \hat{y}_i$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
	0.352	1.09	0.99326	0.09674	0.00936
	0.803	1.78	1.93698	−0.15698	0.02464
	1.08	2.60	2.51660	0.08340	0.00696
	1.38	3.03	3.14435	−0.11435	0.01308
	1.75	4.01	3.91857	0.09143	0.00836
Sumas	5.365	12.51			0.06240

A partir del ejemplo 8.4, el valor de S_{yy} = 5.07748. Por lo tanto,

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{resid}}{SS_{tot}} = 1 - \frac{0.0624}{5.07748} = 0.9877$$

Este cálculo muestra que alrededor del 98% de la variación en el área del pico puede ser explicada por el modelo lineal.

Podemos calcular también SS_{regr} como

$$SS_{regr} = SS_{tot} - SS_{resid} = 5.07748 - 0.06240 = 5.01508$$

Vamos a calcular el valor F. Utilizamos cinco pares xy para el análisis. La suma total de los cuadrados tiene 4 grados de libertad asociados con ella, porque uno de ellos se pierde al calcular la media de los valores y. La suma de los cuadrados debido a los residuales tiene

(continúa)

3 grados de libertad, porque son estimados dos parámetros, *m* y *b*. Por lo tanto, SS_{regr} tiene solo 1 grado de libertad, porque es la diferencia entre S_{tot} y SS_{resid}. En nuestro caso, podemos encontrar *F* a partir de

$$F = \frac{SS_{regr}/1}{SS_{resid}/3} = \frac{5.01508/1}{0.0624/3} = 241.11$$

Este valor tan grande de *F* tiene una muy baja probabilidad de ocurrir por azar y, por lo tanto, concluimos que esta regresión es significativa.

Variables transformadas. En ocasiones, se sugiere una alternativa al modelo lineal simple por una relación teórica o al examinar los residuales de una regresión lineal. En algunos casos el análisis lineal de mínimos cuadrados puede utilizarse después de unas simples transformaciones mostradas en la **tabla 8.3**.

Aunque las variables transformadas son muy comunes, tenga cuidado con las dificultades inherentes de este proceso. Los mínimos cuadrados lineales proporcionan la mejor estimación de las variables transformadas, pero estas pueden no ser óptimas cuando se transforman de nuevo para obtener las estimaciones de los parámetros originales. Para los parámetros originales, los **métodos de regresión no lineal**[20] pueden dar mejores estimaciones. Algunas veces, la relación entre la respuesta analítica y la concentración es inherentemente no lineal. En otros casos, las desviaciones de la linealidad surgen porque las disoluciones no se comportan de manera ideal. El transformar las variables no da como resultado buenas estimaciones si los errores no están distribuidos de manera normal. Las estadísticas producidas por ANOVA después de la transformación siempre se refieren a las variables transformadas.



Resumen de hoja de cálculo El capítulo 4 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, presenta varias formas de realizar análisis de mínimos cuadrados. Las funciones incorporadas (SLOPE e INTERCEPT) se utilizan en el ejemplo 8.4. Posteriormente, la función ESTIMACION.LINEAL (LINEST) se utiliza con los mismos datos. La herramienta *Analysis Tool Pak Regression (Herramientas para análisis de regresión)* tiene la ventaja de producir una tabla de ANOVA completo para los resultados. Desde la ventana Regresión puede obtenerse una gráfica del ajuste y de los residuales. Una concentración desconocida se puede determinar mediante la curva de calibración y un análisis estadístico es utilizado para encontrar la desviación estándar de la concentración.

TABLA 8.3
Transformaciones para linealizar funciones

Función	Transformación para linealizar	Ecuación resultante
Exponencial: $y = be^{mx}$	$y' = \ln(y)$	$y' = \ln(b) + mx$
Potencia: $y = bx^m$	$y' = \log(y)$, $x' = \log(x)$	$y' = \log(b) + mx'$
Recíproco $y = b + m\left(\frac{1}{x}\right)$	$x' = \frac{1}{x}$	$y = b + mx'$

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

[20]Véase D. M. Bates y D. G. Watts, *Nonlinear Regression Analysis and Its Applications*, Nueva York: Wiley, 1988.

Errores en la calibración estándar externa

Cuando se utilizan estándares externos, se supone que, cuando la misma concentración del analito está presente en la muestra y en el estándar, se obtendrá la misma respuesta. Por lo tanto, la relación de la calibración funcional entre la respuesta y la concentración del analito debe aplicar también para la muestra. Normalmente, en una determinación no se utiliza la respuesta sin tratar del instrumento. En cambio, la respuesta analítica bruta es corregida al medir una **determinación del blanco** (véase la sección 5B.4). Una **determinación ideal del blanco** es idéntica a la muestra, pero sin el analito. En la práctica, con muestras complejas, la preparación de una determinación del blanco demanda mucho tiempo o es imposible de hacer una ideal y entonces se debe buscar un equilibrio. Más a menudo, una determinación real del blanco es un **disolvente del blanco**, que contiene el mismo disolvente en el cual se disolvió la mezcla, o un **reactivo del blanco**, que contiene el disolvente más todos los reactivos utilizados en la preparación de la muestra.

Aun con las correcciones de la determinación del blanco, varios factores provocan que los supuestos básicos del método externo se invaliden. Los efectos de la matriz, debido a especies químicas extrañas en la muestra que no están presentes en los estándares o en la determinación del blanco, pueden causar que la misma concentración del analito en la muestra y en los estándares resulten en respuestas distintas. Las diferencias en las variables experimentales en los tiempos en los cuales la determinación del blanco, muestra y estándar fueron medidos pueden también invalidar la función de calibración establecida. Aun cuando los supuestos básicos sean válidos, los errores pueden ocurrir debido a la contaminación durante el muestreo o durante la preparación de la muestra.

Los errores sistemáticos pueden también ocurrir durante el proceso de calibración. Por ejemplo, si los estándares son preparados de manera incorrecta, pueden ocasionar un error. La exactitud con la cual los estándares son preparados depende de la exactitud de las técnicas gravimétricas y volumétricas y del equipo utilizado. La forma química de los estándares debe ser idéntica a la del analito en la muestra; el estado de oxidación, isomerización o la formación de complejos del analito pueden alterar la respuesta. Una vez preparado, la concentración de los estándares puede cambiar por descomposición, volatilización o adsorción en las paredes del contenedor. La contaminación de los estándares también puede resultar en concentraciones más altas de las esperadas para el analito. Puede ocurrir un error sistemático si hay alguna tendencia en el modelo de calibración. Por ejemplo, pueden ocurrir errores si la función de calibración se obtiene sin utilizar suficientes estándares para obtener buenas estimaciones estadísticas de los parámetros.

❮ Para evitar errores sistemáticos en la calibración, los estándares deben prepararse adecuadamente y su estado químico debe ser idéntico al del analito en la muestra. Los estándares deben ser estables en concentración, por lo menos durante el proceso de calibración.

La exactitud de la determinación puede ser comprobada en ocasiones mediante el análisis de muestras reales de una matriz similar, pero de las cuales se conozca la concentración del analito. El Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, por sus siglas en inglés) de Estados Unidos y otras organizaciones proporcionan muestras con concentraciones certificadas de varias especies biológicas, geológicas, forenses y de otros tipos (véase las secciones 5B.4 y 35B.4).

Los errores aleatorios pueden también afectar la exactitud de los resultados obtenidos a partir de curvas de calibración. A partir de la ecuación 8.18, podemos observar que la desviación estándar en la concentración del analito s_c obtenida a partir de una curva de calibración es menor cuando la respuesta $\bar{y}_c$ es cercana al valor medio $\bar{y}$. El punto $\bar{x}$, $\bar{y}$ representa el centroide de la regresión lineal. Los puntos cercanos a este valor son determinados con más certidumbre que aquellos alejados del centroide. La **figura 8.11** muestra una curva de calibración con límites de confianza. Observe que las mediciones realizadas cerca del centro de la curva darán menos incertidumbre en la concentración el analito que aquellas (realizadas) en los extremos.

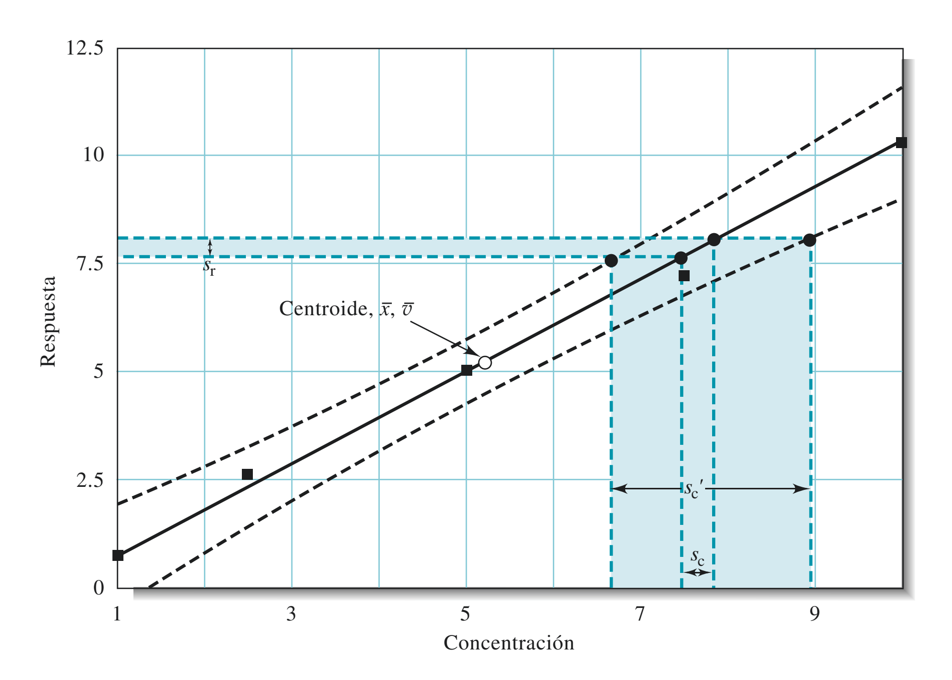


Figura 8.11 Efecto de la incertidumbre de la curva de calibración. Las líneas punteadas muestran límites de confianza para concentraciones determinadas por la regresión lineal. Observe que las incertidumbres aumentan en los extremos de la gráfica. Normalmente, estimamos la incertidumbre en la concentración del analito solo a partir de la desviación estándar de la respuesta. La incertidumbre de la curva de calibración aumenta significativamente la incertidumbre de la concentración del analito de s_c a s_c', como se muestra.

ARTÍCULO 8.3

Calibración multivariada

El procedimiento de mínimos cuadrados descrito anteriormente es un ejemplo de un procedimiento de calibración univariado porque solo se utiliza una respuesta por muestra. El proceso que relaciona las respuestas de múltiples instrumentos hacia un analito o una mezcla de analitos se conoce como **calibración multivariada**. Los métodos de calibración multivariada[21] se han vuelto muy populares en años recientes conforme han sido desarrollados nuevos instrumentos que producen respuestas multidimensionales (absorbancia de varias muestras a múltiples longitudes de onda, espectros de masas de componentes separados por cromatografía y demás). Los métodos de calibración multivariada son muy poderosos. Pueden utilizarse para determinar múltiples componentes en mezclas de manera simultánea y pueden proporcionar redundancia en las mediciones para mejorar la precisión. Recuerde que repetir N veces una medición proporciona una mejora de $\sqrt{N}$ en la precisión del valor medio. Estos métodos también pueden utilizarse para detectar la presencia de interferencias que no podrían ser identificadas durante la calibración univariada.

Las técnicas multivariadas son **métodos inversos de calibración**. En los **métodos normales de mínimos cuadrados (llamados clásicos)**, la respuesta del sistema es modelada como una función de la concentración del analito. En los métodos inversos, las concentraciones son tratadas como funciones de las respuestas. Este último acercamiento puede conducir a algunas ventajas en que las concentraciones pueden ser predichas de manera más exacta incluso en presencia de fuentes de interferencia químicas y físicas. En los métodos clásicos, todos los componentes en el sistema deben ser considerados en el modelo matemático producido (ecuación de la regresión).

[21]Para una discusión más extensa, véase K. R. Beebe, R. J. Pell y M. B. Seasholtz, *Chemometrics: A Practical Guide*, Nueva York: Wiley, 1998, cap. 5; H. Martens y T. Naes, *Multivariate Calibration*, Nueva York: Wiley, 1989; K. Varmuza y P. Filzmoser, *Introduction to Multivariate Statistical Analyis in Chemometrics*, Boca Raton, FL: CRC Press, 2009.

Los métodos comunes de calibración multivariada son **regresión lineal múltiple**, **regresión parcial por mínimos cuadrados** y **regresión por componentes principales**. Estos difieren en los detalles de las formas en las cuales las variaciones en los datos (respuestas) son utilizadas para predecir la concentración. Varias compañías comercializan software disponible para realizar este tipo de calibraciones. El uso de métodos estadísticos multivariados para el análisis cuantitativo es parte de la subdisciplina de la química llamada **quimiometría**.

La determinación por multicomponentes de Ni(II) y Ga(III) en mezclas es un ejemplo del uso de la calibración multivariada.[22] Ambos metales reaccionan con el 4-(2piridilazo)-resorcinol (PAR) para formar productos de color. Los espectros de absorción de los productos son ligeramente distintos y se forman a velocidades un poco distintas. Se puede aprovechar estas pequeñas diferencias para realizar determinaciones simultáneas de los metales en mezclas. En el estudio citado, 16 mezclas estándar que contenían los dos metales fueron utilizadas para determinar el modelo de calibración. Se colectaron datos para 26 intervalos de tiempo a 26 longitudes de onda con un espectrómetro multicanal (múltiples longitudes de onda) de arreglo de diodos (sección 25B.3). Las concentraciones de los metales en el intervalo μM fueron determinadas con errores relativos menores que el 10% en las mezclas desconocidas a pH 8.5 por mínimos cuadrados parciales y por regresión por componentes principales.

Fórmula estructural del 4-(2-piridilazo)-resorcinol.



Modelo molecular del PAR.

8D.3 Minimización de errores en procedimientos analíticos

Existen varios pasos que pueden realizarse para asegurar la exactitud del proceso analítico.[23] La mayoría de ellos depende de la minimización o corrección de errores que pueden ocurrir durante la medición. Sin embargo, debemos observar que la exactitud y precisión generales de un análisis pueden no estar limitadas por el paso de medición y pueden, en cambio, estar limitadas por factores como el muestreo, la preparación de la muestra y la calibración, como se discutió anteriormente en este capítulo.

Separaciones

La limpieza de la muestra mediante métodos de separación es una forma importante de minimizar los errores de posibles interferencias en la matriz de la muestra. Técnicas como la filtración, precipitación, diálisis, extracción de disolvente, volatilización, intercambio iónico y cromatografía son muy útiles para eliminar componentes de la muestra que sean potenciales interferentes. Sin embargo, la mayoría de los métodos de separación consumen mucho tiempo y pueden aumentar la probabilidad de perder porciones del analito o de que la muestra sea contaminada. No obstante, en muchos casos

[22]T. F. Cullen y S. R. Crouch, *Anal. Chem. Acta*, **2000**, *407*, 135, DOI: 10.1016/ S0003-2670(99)00836-3.

[23]Para una discusión más extensa acerca de la minimización del error, véase J. D. Ingle, Jr. y S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988, pp. 176–183.

las separaciones son la única forma de eliminar una especie química interferente. Algunos instrumentos modernos incluyen un sistema automatizado de entrega de muestra que incluye un paso de separación (inyección de flujo o cromatografía).

Saturación, modificación de la matriz y enmascaramiento

El **método de saturación** involucra la adición de especies químicas interferentes a todas las muestras, estándares y determinaciones del blanco, de tal forma que los efectos de interferencia se vuelven independientes de la concentración original de la especie química interferente en la muestra. Sin embargo, este método degrada la sensibilidad y los niveles de detección del analito.

Un **modificador de matriz** es una especie química que por sí misma no es una especie química interferente que, al añadirse a muestras, estándares y determinaciones del blanco en cantidades suficientes, hace que la respuesta analítica sea independiente de la concentración de las especies químicas interferentes. Por ejemplo, una disolución amortiguadora puede ser añadida para mantener el pH dentro de los límites sin importar el pH de la muestra. En ocasiones, se agrega un **agente enmascarante** para que reaccione de manera selectiva con las especies químicas interferentes para formar un complejo que no interfiera con la medición. En ambos métodos debe tenerse mucho cuidado de que el agente añadido no contenga cantidades significativas del analito o de otras especies químicas interferentes.

Dilución e igualación de la matriz

El **método de dilución** puede ser utilizado en ocasiones si las especies químicas interferentes no producen un efecto significativo bajo un nivel de concentración determinado. Entonces, el efecto de interferencia es minimizado simplemente al diluir la muestra. La dilución puede afectar nuestra capacidad para detectar el analito o de medir su respuesta con exactitud y precisión y, por lo tanto, debe tenerse mucho cuidado cuando se utilice este método.

Los errores en los procedimientos pueden ser minimizados al saturar con especies interferentes, al añadir agentes modificadores de la matriz o agentes enmascarantes, al diluir la muestra o al igualar la matriz de la muestra.

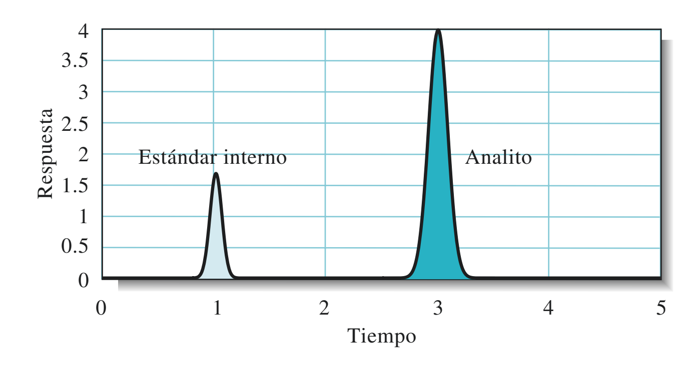
El **método de igualación de la matriz** intenta duplicar la matriz al añadir los componentes principales de la matriz a las disoluciones estándar o a las determinaciones del blanco. Por ejemplo, en el análisis de muestras de agua de mar para trazas de un metal, los estándares son preparados en agua sintética que contiene Na^+, K^+, Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+} y otros componentes. Las concentraciones de estos son bien conocidas y relativamente constantes en el agua de mar. En algunos casos, el analito debe ser retirado de la matriz original así como los componentes restantes utilizados para preparar los estándares y las determinaciones del blanco. De nuevo, debemos ser cuidadosos de que los reactivos añadidos no contengan el analito o provoquen efectos de interferencia.

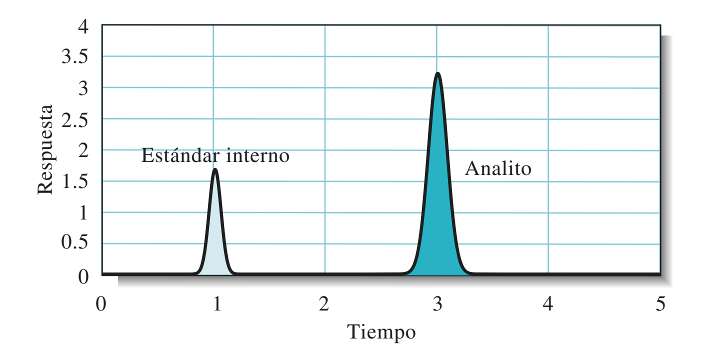
Métodos estándar internos

Un **estándar interno** es una especie de referencia, similar química y físicamente al analito, que es añadida a las muestras, estándares y determinaciones del blanco. La proporción de la respuesta del analito con respecto a la señal del estándar interno es graficada contra la concentración del analito.

En el **método del estándar interno**, una cantidad conocida de una especie de referencia es añadida a todas las muestras, estándares y determinaciones del blanco. Entonces, la señal de respuesta es no solo la del analito, sino una *proporción* de la señal del analito con respecto a la señal de la especie química de referencia. Se prepara una curva de calibración donde el eje y es la proporción de las respuestas y el eje x es la concentración del analito en el estándar, como es lo usual. La **figura 8.12** ilustra el uso del método estándar interno para respuestas en forma de pico.

El método del estándar interno puede compensar ciertos tipos de errores si estos influyen en la misma magnitud proporcional al analito y a la especie química de referencia. Por ejemplo, si la temperatura influye tanto al analito como a la especie química de referencia en la misma magnitud, el obtener la proporción de ambos se compensará por las variaciones en la temperatura. Para que se pueda llevar a cabo la compensación, la especie química de referencia seleccionada debe tener las mismas propiedades físicas y químicas del analito. El uso de un estándar interno en espectrometría de flama es presentado en el ejemplo 8.7.





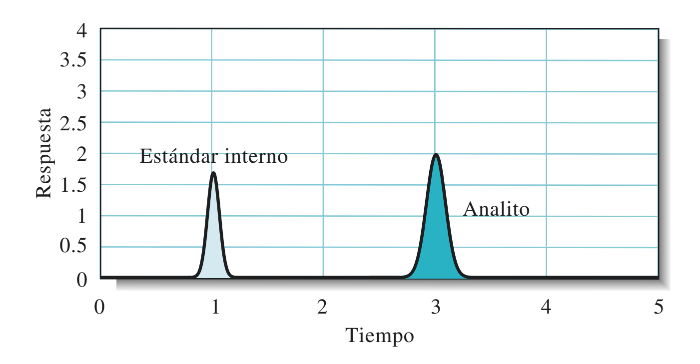


Figura 8.12 Ilustración del método del estándar interno. Una cantidad fija de la especie utilizada como estándar interno se agrega a todas las muestras, estándares y determinaciones del blanco. La curva de calibración grafica la proporción de la señal del analito contra la concentración del analito.

EJEMPLO 8.7

Las intensidades de las líneas de emisión de flama pueden ser afectadas por una gran variedad de factores instrumentales, incluyendo la temperatura de la flama, la velocidad de flujo de la disolución y la eficiencia del nebulizador. Podemos compensar las variaciones en esos factores utilizando el método del estándar interno. Para ello añadimos la misma cantidad de estándar interno a las mezclas que contienen cantidades conocidas del analito y a las muestras con concentración desconocida del analito. Después obtenemos la proporción de la intensidad de la línea del analito con respecto a la intensidad del estándar interno. El estándar interno debe estar ausente en las muestras que se desean analizar.

En la determinación de sodio por emisión de flama, el litio es añadido frecuentemente como un estándar interno. Los siguientes datos de intensidad de emisión fueron obtenidos a partir de disoluciones que contenían Na y 1000 ppm de Li.

(continúa)

c_{Na}, ppm	Intensidad Na, I_{Na}	Intensidad Li, I_{Li}	I_{Na}/I_{Li}
0.10	0.11	86	0.00128
0.50	0.52	80	0.0065
1.00	1.8	128	0.0141
5.00	5.9	91	0.0648
10.00	9.5	73	0.1301
Desconocida	4.4	95	0.0463

La **figura 8.13*a*** muestra una gráfica de la intensidad de emisión de Na contra la concentración de Na. Observe que hay alguna dispersión en los datos y que el valor de R^2 es 0.9816. En la **figura 8.13*b***, la proporción de las intensidades de emisión del Na y del Li se grafica contra la concentración de Na. Observe que la linealidad ha mejorado, como lo indica el valor de R^2 de 0.9999. La proporción desconocida de la intensidad (0.0463) se localiza en la curva y la concentración de Na correspondiente a esta proporción es encontrada entre 3.55 ± 0.05 ppm.

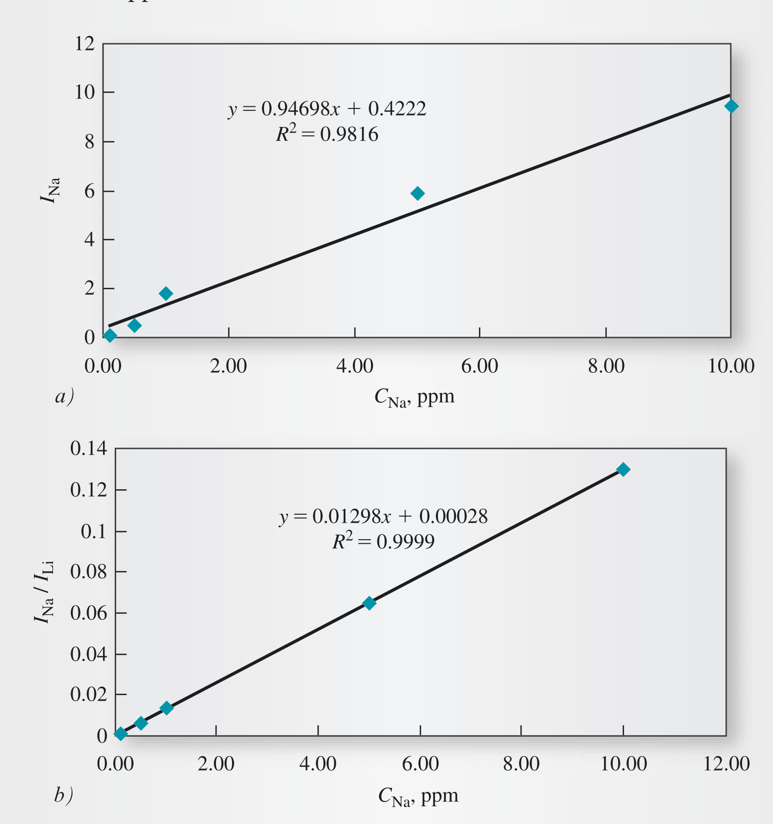


Figura 8.13 En la parte *a)* la intensidad de emisión de flama del Na es graficada contra la concentración de Na en ppm. La curva de calibración del estándar interno se muestra en la parte *b)*, donde la proporción de las intensidades de Na sobre Li se grafica contra la concentración de Na.

Resumen de hoja de cálculo En el capítulo 4 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, los datos del ejemplo 8.7 son utilizados para elaborar una hoja de cálculo y graficar los resultados. La concentración desconocida es determinada y las estadísticas son presentadas.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

Para compensar errores por el método de estándar interno debe existir y estar disponible una especie química de referencia. La especie química de referencia no debe causar interferencias diferentes de las del analito. No debe haber contaminación del analito en los materiales utilizados para preparar el estándar interno. Además, ambas especies químicas deben estar presentes en concentraciones que sean porciones lineales de su línea de calibración. Debido a la dificultad para encontrar una especie química de estándar interno apropiada, el método del estándar interno no se utiliza tan frecuentemente como otros métodos de compensación de errores.

Métodos de adición de estándares

Utilizamos el **método de adición de estándar** cuando es difícil o imposible duplicar la matriz de la muestra. En general, la muestra es "seleccionada" con una cantidad o cantidades conocidas de disolución estándar del analito. En el método de adición de un solo estándar, se toman dos porciones de la muestra. Una porción es medida de manera normal, pero a la segunda se añade una cantidad conocida de disolución estándar del analito. Las respuestas de las dos porciones se utilizan para calcular la concentración desconocida, suponiendo una relación lineal entre la respuesta y la concentración del analito (véase el ejemplo 8.8). En el **método de adiciones múltiples**, se añaden cantidades de la disolución estándar del analito a varias porciones de la muestra y se obtiene una curva de calibración para las varias adiciones. El método de adiciones múltiples verifica, hasta cierto punto, que la relación lineal entre la respuesta y la concentración del analito sea constante. Discutimos en más profundidad el método de adiciones múltiples en el capítulo 26, donde lo utilizamos en conjunción con espectroscopia de absorción molecular (figura 26.8).

En el **método de adiciones estándar**, una cantidad conocida de una disolución estándar de analito se añade a una porción de la muestra. Las respuestas son medidas antes y después de la adición y utilizadas para obtener la concentración del analito. Alternativamente, se realizan adiciones múltiples a varias porciones de la muestra. El método de adiciones de estándar supone una respuesta lineal. La linealidad debe ser siempre confirmada o debe utilizarse el **método de adiciones múltiples** para comprobar la linealidad.

El método de adición de estándares es un método muy poderoso cuando se utiliza apropiadamente. Primero, debe haber una buena medición de la determinación del blanco para que las especies químicas extrañas no contribuyan a la respuesta analítica. Segundo, la curva de calibración para el analito debe ser lineal en la matriz de la muestra. El método de adiciones múltiples proporciona una validación de este supuesto. Una desventaja notable del método de las adiciones múltiples es el tiempo extra que se requiere para realizar las adiciones y mediciones. El beneficio principal es la compensación potencial para efectos complejos de interferencia que pueden ser desconocidos para el usuario.

EJEMPLO 8.8

El método de adición estándar de un solo punto fue utilizado en la determinación de fosfato por el método del azul de molibdeno. Una muestra de orina de 2.00 mL fue tratada con reactivos del azul de molibdeno para producir especies químicas que absorben a 820 nm; posteriormente la muestra fue diluida a 100.00 mL. Una alicuota de 25.00 mL produjo una lectura de instrumento (absorbancia) de 0.428 (disolución 1). La adición de 1.00 mL de una disolución que contenía 0.0500 mg de fosfato a una segunda alicuota de 25.0 mL produjo una absorbancia de 0.517 (disolución 2). Utilice estos datos para calcular la concentración de fosfato en miligramos por mL de muestra. Suponga que hay una relación lineal entre la absorbancia y la concentración y que se realizó la medida de la determinación del blanco.



Modelo molecular del ion fosfato (PO_4^{3-}).

(continúa)

Solución

La absorbancia de la primera disolución está dada por

$$A_1 = kc_u$$

donde c_d es la concentración desconocida de fosfato en la primera disolución y k es una constante proporcional. La absorbancia de la segunda disolución está dada por

$$A_2 = \frac{kV_u c_u}{V_t} + \frac{kV_s c_s}{V_t}$$

donde V_d es el volumen de la disolución con concentración desconocida de fosfato (25.00 mL), V_d es el volumen de la disolución estándar de fosfato añadido (1.00 mL), V_t es el volumen total después de la adición (26.00 mL) y c_d es la concentración de la disolución estándar (0.500 mg mL^{-1}). Si resolvemos la primera ecuación para k, sustituimos el resultado en la segunda ecuación y la resolvemos para c_d, obtenemos

$$c_d = \frac{A_1 c_s V_s}{A_2 V_t - A_1 V_u} =$$

$$= \frac{0.428 \times 0.0500 \text{ mg mL}^{-1} \times 1.00 \text{ mL}}{0.517 \times 26.00 \text{ mL} - 0.428 \times 25.00 \text{ mL}} = 0.0780 \text{ mg mL}^{-1}$$

Esta es la concentración de la muestra diluida. Para obtener la concentración de la muestra original de orina, necesitamos multiplicar por 100.00/2.00. Por lo tanto,

$$\text{concentración de fosfato} = 0.00780 \text{ mg mL}^{-1} \times 100.00 \text{ mL}/2.00 \text{ mL}$$
$$= 0.390 \text{ mg mL}^{-1}$$



Resumen de hoja de cálculo En el capítulo 4 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, se ejemplifica un procedimiento de adiciones múltiples de estándar. Como ejemplo utilizamos la determinación de estroncio en agua de mar a través de espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente. La hoja de trabajo se prepara y se realiza la gráfica de las adiciones del estándar. También se discute la regresión lineal múltiple y la regresión polinomial.

8E PARÁMETROS DE CALIDAD PARA LOS MÉTODOS ANALÍTICOS

Los procedimientos analíticos se caracterizan por un número de parámetros de calidad como exactitud, precisión, sensibilidad, límite de detección e intervalo dinámico. En el capítulo 5 discutimos los conceptos generales de exactitud y precisión. A continuación describimos los parámetros de calidad que son comúnmente utilizadas y que ayudan a discutir acerca de la validación y a reportar resultados analíticos.

8E.1 Sensibilidad y límite de detección

El término **sensibilidad** es utilizado frecuentemente para describir un método analítico. Por desgracia, se utiliza de manera indiscriminada e incorrecta. La definición de sensibilidad más utilizada es la de **sensibilidad de la calibración**, o el cambio en la señal de respuesta por unidad de cambio en la concentración del analito. La sensibilidad de la calibración es entonces la pendiente de la curva de calibración, como se muestra en la **figura 8.14**. Si la curva de calibración es lineal, la sensibilidad es constante e independiente de la concentración. Si es no lineal, la sensibilidad cambia con la concentración y no es un valor único.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

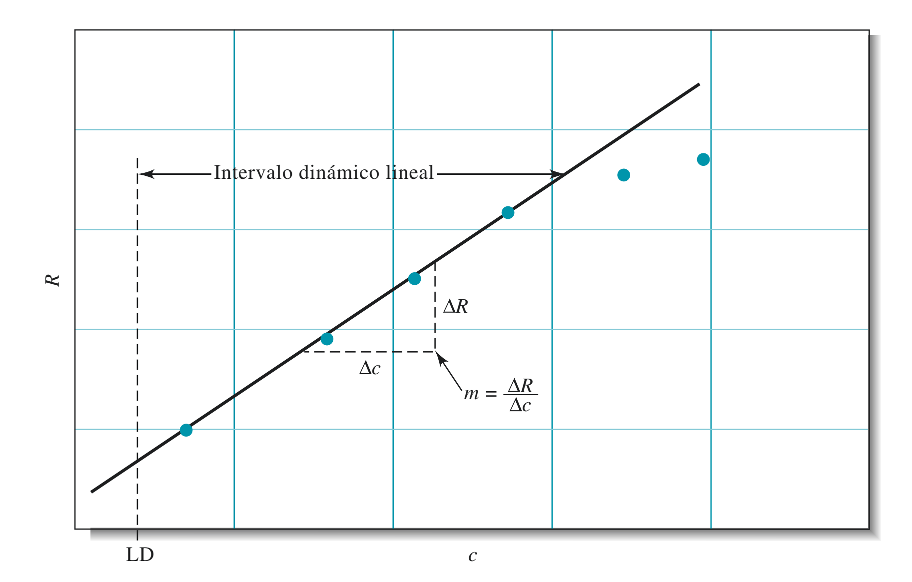


Figura 8.14 Curva de calibración de respuesta R contra la concentración c. La pendiente de la curva de calibración se conoce como sensibilidad de calibración m. El límite de detección, LD, designa la concentración menor que puede ser medida a un nivel de confianza especificado.

La sensibilidad de calibración no indica qué diferencias en la concentración pueden ser detectadas. El ruido en las señales de respuesta debe ser tomado en cuenta para poder cuantificar las diferencias que pueden ser detectadas. Por esta razón, el término **sensibilidad analítica** es utilizado en algunas ocasiones. La sensibilidad analítica es la proporción de la pendiente de la curva de calibración con respecto a la desviación estándar de la señal del analito a una concentración de analito determinada. Generalmente la sensibilidad analítica es una función de la concentración.

El **límite de detección**, LD, es la menor concentración que puede ser reportada a un cierto nivel de confianza. Cada técnica analítica tiene un límite de detección. Para métodos que requieren una curva de calibración, el límite de detección es definido en sentido práctico por la ecuación 8.22; es la concentración de analito que produce una respuesta igual a k veces la desviación estándar de la determinación del blanco s_b:

$$\text{LD} = \frac{ks_b}{m} \tag{8.22}$$

donde k es el llamado factor de confianza y m es la sensibilidad de la calibración. El factor k es seleccionado como 2 o 3. Un valor de k de 2 corresponde a un nivel de confianza del 92.1%, mientras que un valor k de 3 corresponde a un nivel de confianza de 98.3%.[24]

Los límites de detección reportados por los investigadores o compañías que fabrican instrumentos pueden no ser válidos para muestras reales. Los valores reportados son medidos normalmente para estándares ideales con instrumentos óptimos. Sin embargo, estos límites son útiles para comparar métodos o instrumentos.

8E.2 Intervalo dinámico lineal

El **intervalo dinámico lineal** de un método analítico se refiere al intervalo de concentraciones sobre las cuales un analito puede ser determinado utilizando una curva de calibración lineal (véase la figura 8.14). El límite inferior del intervalo dinámico es la concentración en la cual la señal analítica o la pendiente de la curva de calibración se desvían por una cantidad especificada. Generalmente una desviación de 5% de la linealidad es considerada el límite superior. Las desviaciones de la linealidad son comunes a altas concentraciones debido a las respuestas no ideales del detector o a efectos químicos. Algunas técnicas analíticas, como la espectrofotometría de absorción, son lineales solo alrededor

[24]Véase J. D. Ingle, Jr. y S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1988, p. 174.

de uno o dos órdenes de magnitud. Otros métodos, como la espectrofotometría de masas, pueden exhibir linealidad alrededor de cuatro o cinco órdenes de magnitud.

Se prefiere una curva de calibración por su simplicidad matemática y porque hace más fácil detectar una respuesta anormal. Con las curvas lineales de calibración, se utilizan pocos estándares y se utiliza un procedimiento de regresión lineal. Las curvas de calibración no lineal son útiles en algunas ocasiones, pero se requieren más estándares para establecer la función de calibración que en los casos lineales. Es deseable un amplio intervalo lineal dinámico porque permite determinar un amplio intervalo de concentraciones sin la necesidad de diluir muestras, lo cual demanda tiempo y es una potencial fuente de error. En algunas determinaciones, solo se requiere de un intervalo dinámico pequeño. Por ejemplo, en la determinación de sodio en el suero sanguíneo, solo se necesita un intervalo pequeño porque las variaciones en el nivel de sodio en los humanos son muy limitadas.

8E.3 Aseguramiento de la calidad de los resultados analíticos

Cuando un método analítico es aplicado a problemas reales, la calidad de los resultados, así como la calidad del rendimiento de las herramientas e instrumentos utilizados debe ser evaluada constantemente. Las principales actividades involucradas son control de calidad, validación y reporte de resultados.[25] A continuación describimos en breve cada uno de ellos.

Gráficas de control

Una **gráfica de control** es una gráfica secuencial de alguna característica que es un criterio de calidad.

Una gráfica de control es una representación gráfica de alguna característica cualitativa que es importante para el aseguramiento de la calidad. La gráfica muestra también los límites estadísticos de variación que son permisibles para la característica que es medida.

Como ejemplo, considere el monitoreo del funcionamiento de una balanza analítica. Tanto la exactitud como la precisión de la balanza pueden ser monitoreadas periódicamente para determinar la masa de un estándar. Podemos determinar si las mediciones de la masa estándar, realizadas en días consecutivos, están entre ciertos límites. Estos límites son llamados **límite superior de control** (LSC) y **límite inferior de control** (LIC). Son definidos como

$$\text{LSC} = \mu + \frac{3\sigma}{\sqrt{N}}$$

$$\text{LIC} = \mu - \frac{3\sigma}{\sqrt{N}}$$

donde μ es la media poblacional para la medición de la masa, σ es la desviación estándar de la población para la medición y N es el número de réplicas obtenidas para cada muestra. La media poblacional y la desviación estándar para la masa estándar deben ser estimadas a partir de estudios preliminares. Observe que el LSC y el LIC están a tres desviaciones estándar cada lado de la media poblacional y constituyen un intervalo entre el cual se espera encontrar, el 99.7% de las veces, la masa medida.

La figura 8.15 es una gráfica de un instrumento de control típico para una balanza analítica. Los datos de masa fueron colectados en 24 días consecutivos para una masa estándar de 20.000 g certificada por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología. En cada día, se realizaron cinco determinaciones de las réplicas. A partir de experimentos independientes, fueron determinadas estimaciones de la media poblacional y de la desviación estándar $\mu = 20.000$ g y $\sigma = 0.00012$ g, respectivamente. Para la media de cinco mediciones, $3 \times \frac{0.00012}{\sqrt{5}} = 0.00016$.

[25] Para mayor información, véase J. K. Taylor, *Quality Assurance of Chemical Measurements*, Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1987.

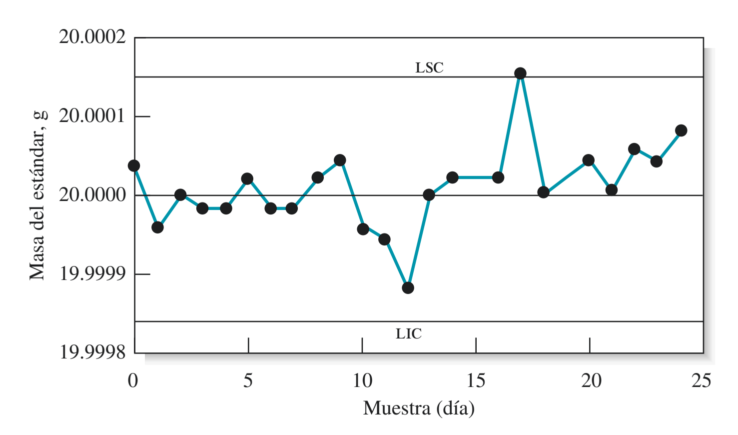


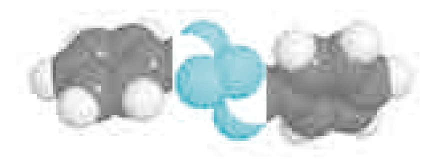
Figura 8.15 Una gráfica de control para una balanza analítica moderna. Los resultados parecen fluctuar normalmente alrededor de la media, a excepción de aquellos obtenidos en el día 17. Una investigación condujo a la conclusión de que el valor cuestionable fue causado por un platillo sucio de la balanza. LSC = límite superior de control; LIC = límite inferior de control.

Por lo tanto, el valor del LSC = 20.00016 g y el valor del LIC = 19.99984 g. Con estos valores y con las masas medias para cada día, puede trazarse la gráfica de control mostrada en la **figura 8.15**. Siempre que la masa media permanezca entre el LSC y el LIC, se dice que la balanza está en **control estadístico**. En el día 17, la balanza se salió de control y se realizó una investigación para determinar la causa de esta condición. En este caso particular, la balanza no había sido limpiada adecuadamente en el día 17, porque se encontró polvo en el platillo. Las desviaciones sistemáticas de la media son relativamente fáciles de identificar en una gráfica de control.

En otro ejemplo, una gráfica de control fue utilizada para la producción de medicamentos que contenían peróxido de benzoilo, el cual se utiliza para tratar el acné. El peróxido de benzoilo es un eficiente bactericida cuando es aplicado sobre la piel como una crema o gel que contiene 10% del ingrediente activo. Estas sustancias son reguladas por la Administración de Alimentos y Fármacos (FDA, por sus siglas en inglés) de Estados Unidos. Por ello las concentraciones de peróxido de benzoilo deben ser monitoreadas y mantenidas en control estadístico. El peróxido de benzoilo es un agente oxidante que puede ser combinado con un exceso de yoduro que es titulado con un estándar de tiosulfato de sodio para proporcionar la medida de peróxido de benzoilo en la muestra.

Fórmula estructural del peróxido de benzoilo.

La gráfica de control de la **figura 8.16** muestra los resultados de 89 líneas de producción de una crema que contiene una concentración nominal de peróxido de benzoilo de 10%, medida en días consecutivos. Cada muestra es representada por el porcentaje medio de peróxido de benzoilo determinado a partir de los resultados de cinco valoraciones de diferentes muestras analíticas de la crema.



Modelo molecular del peróxido de benzoilo.

La gráfica muestra que hasta el día 83 el proceso de manufactura estuvo bajo control estadístico con fluctuaciones aleatorias normales en la cantidad de peróxido de benzoilo. En el día 83, el sistema se salió de control con un aumento drástico y sistemático sobre el LSC. Este aumento causó una considerable preocupación en las instalaciones de la fábrica hasta que se identificó y corrigió la causa de origen. Estos ejemplos muestran cómo las gráficas de control son efectivas para presentar datos de control de calidad en una gran variedad de situaciones.

Validación

La validación determina la conveniencia de un análisis para proporcionar la información buscada y se puede aplicar a las muestras, metodologías y datos. La validación es frecuentemente realizada por el analista, pero puede ser efectuada por personal de supervisión.

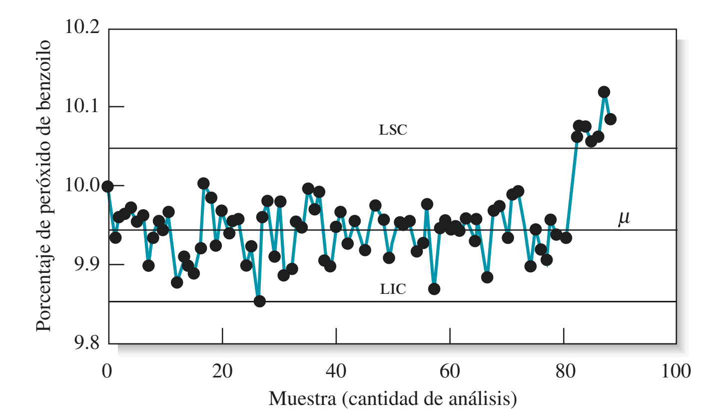


Figura 8.16 Gráfica de control para monitorear la concentración de peróxido de benzoilo en una preparación comercial para combatir el acné. El proceso de manufactura se sale del control estadístico a partir de la muestra 83 y presenta un cambio sistemático en la concentración media.

La validación de muestras se utiliza a menudo para aceptar a las muestras como miembros de una población estudiada, para admitir muestras para una medición, para establecer la autenticidad de las muestras y para permitir un nuevo muestreo si es necesario. En el proceso de validación, las muestras pueden ser rechazadas por cuestiones relacionadas con la identidad de la muestra, cuestiones acerca del manejo de la muestra o al saber que el método de colecta no fue el apropiado o porque se duda de él. Por ejemplo, la contaminación de muestras de sangre durante su colección como evidencia en un examen forense sería una razón para rechazar las muestras.

Existen varias formas de validar un método analítico. Algunos de ellos fueron discutidos en la sección 5B.4. Los métodos más comunes incluyen el análisis de materiales estándar de referencia (cuando están disponibles), análisis por un método analítico distinto, análisis de muestras "seleccionadas" y análisis de muestras sintéticas que se aproximan en composición química a las muestras evaluadas. Los analistas individuales y los laboratorios deben demostrar periódicamente la validación de los métodos y técnicas que utilizan.

La validación de datos es el paso último antes de la liberación de resultados. Este proceso comienza con la validación de las muestras y métodos utilizados. Entonces, los datos son reportados con límites de incertidumbre estadísticamente válidos después de realizar una revisión exhaustiva para eliminar errores en el muestreo y en el manejo de muestras, errores en la realización del análisis, errores en la identificación de muestras y errores en los cálculos utilizados.

Reporte de resultados analíticos

Los formatos y procedimientos específicos para reportar resultados varían de laboratorio en laboratorio. Sin embargo, sugerimos unas cuantas directrices. Cuando sea apropiado, los reportes deben seguir el procedimiento de una buena práctica de laboratorio (BPL).[26]

Generalmente, los resultados analíticos deben ser reportados como el valor medio y la desviación estándar. En ocasiones, la desviación estándar de la media se reporta en lugar de aquella del conjunto de datos. Cualquiera de ellas es aceptable siempre y cuando se especifique el valor que se reporta. Un intervalo de confianza para la media debe ser reportado también. Normalmente, un nivel de confianza del 95% es un equilibrio razonable entre ser muy inclusivo o muy restrictivo. De nuevo, el intervalo y su nivel de confianza deben ser reportados explícitamente. Los resultados de varias pruebas estadísticas de los datos deben ser reportados también cuando sea conveniente, como debe serlo el rechazo de datos atípicos junto con el criterio de rechazo.

Las cifras significativas son muy importantes cuando se reportan resultados y deben estar basadas sobre la evaluación estadística de los datos. Siempre que sea posible, debe

[26]J. K. Taylor, *Quality Assurance of Chemical Measurements*, Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1987, pp. 113–114.

seguirse la convención de cifras significativas establecida en la sección 6D.1. El redondeo de los datos debe realizarse siguiendo las directrices sugeridas.

Siempre que sea posible, la presentación gráfica debe incluir barras de error en cada punto de los datos, para indicar la incertidumbre. Algunos programas informáticos de gráficos permiten que el usuario seleccione distintos límites en la barra de error de $\pm 1s$, $\pm 2s$, y así sucesivamente, mientras que otro tipo de software selecciona automáticamente el tamaño de las barras de error. Siempre que sea apropiado, la ecuación de regresión y su estadística deben ser también reportadas.

La validación y el reporte de los resultados analíticos no son las partes más glamorosas del análisis, pero son de las más importantes porque nos dan certeza sobre las conclusiones extraídas. El reporte es frecuentemente la parte "pública" del procedimiento y debe hacerse público durante audiencias, pruebas, solicitudes de patente y otros acontecimientos.



Utilice un navegador web para encontrar el **método de adiciones de estándar**. Encuentre cinco diferentes técnicas instrumentales (p. ej. espectrometría de absorción atómica y cromatografía de gases) que utilicen el método de adición de estándares y proporcione las referencias del sitio web o artículo científico para cada técnica. Describa uno de los métodos con detalle. Incluya la técnica instrumental, el analito, la matriz de la muestra y cualquier procedimiento del tratamiento de los datos (adiciones simples o múltiples).

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

***8.1** Una muestra de 0.005 g de roca será analizada para determinar su contenido de hierro al nivel de ppm. Determine el tipo de análisis y el tipo de componente.

8.2 ¿Cuál es el propósito del paso de muestreo en un análisis?

***8.3** Describa los pasos en una operación de muestreo.

8.4 ¿Qué factores determinan la masa de una muestra bruta?

***8.5** Los siguientes resultados fueron obtenidos para la determinación de calcio en una muestra de calcita del NIST: %CaO = 50.33, 50.22, 50.36, 50.21 y 50.44. Cinco muestras brutas se obtuvieron de un vagón que contenía calcita. El porcentaje promedio de los valores de CaO para las muestras brutas fueron 49.53, 50.12, 49.60, 49.87 y 50.49. Calcule la desviación estándar relativa asociada con el paso de muestreo.

8.6 Un revestimiento que pesa al menos 3.00 mg es necesario para darle vida útil adecuada a una tableta de un fármaco. Un muestreo aleatorio de 250 tabletas reveló que 14 fallaron en cumplir este requerimiento.

a) Utilice esta información para estimar la desviación estándar relativa para la medición.

b) ¿Cuál es el intervalo de confianza al 95% para el número de tabletas defectuosas?

c) Suponiendo que la fracción de rechazadas permanece sin cambios, ¿cuántas tabletas deben tomarse para asegurar una desviación estándar relativa de 5% en la medición?

***8.7** Los cambios en el método utilizado para recubrir las tabletas en el problema 8.6 redujo el porcentaje de rechazos de 5.6 al 2.0%. ¿Cuántas tabletas deben tomarse para inspección si la desviación estándar relativa permitida en la medición debe ser

a) 20%? *b)* 12%? *c)* 7%? *d)* 2%?

8.8 El manejo inadecuado de un contenedor cargado con 750 cajas de vino provocó que algunas botellas se rompieran. Un ajustador de seguros propuso resolver la reclamación al 20.8% del valor del embarque, basado en una muestra aleatoria de 250 botellas en las cuales 52 resultaron dañadas. Calcule

a) la desviación estándar relativa de la evaluación del ajustador.

b) la desviación estándar relativa para las 750 cajas (12 botellas por caja).

c) el intervalo de confianza al 90% para el número total de botellas.

d) el tamaño de un muestreo aleatorio necesario para una desviación estándar relativa de 5%, suponiendo una tasa de ruptura de 21%.

***8.9** Aproximadamente 15% de las partículas en un envío de minerales que contienen plata son identificados como argentita, Ag_2S ($d = 7.3$ g cm^{-3}, 87% Ag); el resto es material siliceo ($d = 2.6$ g cm^{-3}) y esencialmente no contiene plata.

a) Calcule el número de partículas que deberían ser tomadas de la muestra bruta si la desviación estándar relativa debido al muestreo debería ser 2% o menor.

b) Estime la masa de una muestra bruta, suponiendo que las partículas son esféricas y que tienen un diámetro promedio de 3.5 mm.

c) La muestra tomada para el análisis debe pesar 0.500 g y contener el mismo número de partículas que la

muestra bruta. ¿Cuál es el diámetro que deben tener las partículas para satisfacer este criterio?

8.10 En la determinación de plomo en una muestra de pintura, se sabe que la varianza del muestreo es de 10 ppm, mientras que la varianza de la medición es de 4 ppm. Se consideran dos esquemas de muestreo distintos:

Esquema *a)*: Tomar cinco incrementos en el muestreo y mezclarlos. Realizar un análisis duplicado de la muestra mezclada.

Esquema *b)*: Tomar tres muestras de incrementos en el muestreo y realizar un análisis por duplicado con cada uno.

¿Cuál de los dos esquemas, si alguno de los dos lo hace, tiene la menor varianza de la media?

***8.11** Los datos en la tabla siguiente representan la concentración de glucosa en el suero sanguíneo de un paciente adulto. En cuatro días consecutivos, una muestra de sangre fue obtenida de un paciente y analizada por triplicado. La varianza para una muestra determinada es una estimación de la varianza de la medición, mientras que la varianza entre los días refleja tanto la varianza de las mediciones como la del muestreo.

Día	Concentración de glucosa, mg/100 mL		
1	62	60	63
2	58	57	57
3	51	47	48
4	54	59	57

a) Realice un análisis de varianza y observe si las concentraciones medias varían significativamente entre las muestras diarias.

b) Calcule la varianza de muestreo.

c) ¿Cuál es la mejor forma para disminuir la varianza general?

8.12 El vendedor de una mina aseguró que tomó de forma aleatoria una muestra de un mineral que pesaba aproximadamente 5 libras (2.268 kg) y tenía un diámetro promedio de partícula de 5.0 mm. La inspección reveló que alrededor de 1% de la muestra era argentita (véase el problema 8.9) y el restante tenía una densidad de alrededor de 2.6 g/cm^3 y no contenía plata. El posible comprador insistió en conocer el contenido asegurado con un error relativo no mayor a 5%. Determine si el vendedor realizó la evaluación con una cantidad suficientemente grande de muestra. Proporcione detalles sobre su análisis.

***8.13** Un método para la determinación del corticoesteroide actetato de metilprednisolona en disoluciones obtenidas de preparaciones farmacéuticas resulta en un valor medio de 3.7 mg mL^{-1} con una desviación estándar de 0.3 mg mL^{-1}. Para propósitos de control de calidad, la incertidumbre relativa en la concentración debe ser no mayor que 3%. ¿Cuántas muestras de cada lote deben analizarse para asegurar que la desviación estándar relativa no supere 7% a un nivel de confianza del 95%?

8.14 La concentración del ion sulfato en el agua natural puede determinarse al medir la turbiedad que resulta cuando se añade un exceso de $BaCl_2$ a una cantidad determinada de la muestra. Un turbidímetro, el instrumento utilizado para este análisis, fue calibrado con una serie de disoluciones estándar de Na_2SO_4. Los siguientes datos fueron obtenidos en la calibración para las concentraciones de sulfato, c_x:

c_x, mg SO_4^{2-}/L	Lectura del turbidímetro, R
0.00	0.06
5.00	1.48
10.00	2.28
15.0	3.98
20.0	4.61

Suponiendo que hay una relación lineal entre la lectura del instrumento y la concentración.

a) Grafique los datos y dibuje a simple vista una línea recta entre los puntos.

b) Calcule la pendiente y la ordenada al origen para la mejor línea recta entre los puntos.

c) Compare la línea recta obtenida en el inciso *b)* con la determinada en el *a)*.

d) Utilice el ANOVA para encontrar el valor de R^2, el valor del ajuste de R^2 y la significancia de la regresión. Discuta sobre la interpretación de estos valores.

e) Calcule la concentración de sulfato en una muestra que produce una lectura de 2.84 en el turbidímetro. Encuentre la desviación estándar absoluta y el coeficiente de variación.

f) Repita los cálculos en el inciso *e* suponiendo que 2.84 fuera la media de seis lecturas del turbidímetro.

8.15 Los siguientes datos fueron obtenidos al calibrar un electrodo del ion calcio para la determinación de pCa. Se sabe que existe una relación lineal entre el potencial y el pCa.

pCa = −log [Ca^{2+}]	*E*, mV
5.00	−53.8
4.00	−27.7
3.00	+2.7
2.00	+31.9
1.00	+65.1

a) Grafique los datos y dibuje a simple vista una línea a través de los puntos.

**b)* Encuentre la expresión de mínimos cuadrados para la mejor línea recta entre los puntos. Trácela.

c) Realice un ANOVA y reporte las estadísticas en la tabla del ANOVA y la significancia de la regresión. Discuta la interpretación de estos valores.

**d)* Calcule el pCa de una disolución de suero en la cual el potencial de electrodo fue de 15.3 mV. Encuentre las desviaciones estándar absoluta y relativa para pCa si el resultado fuera de una sola medición de voltaje.

e) Encuentre las desviaciones estándar relativa y absoluta para pCa si el potencial de lectura en el inciso *d* fuera la media de dos mediciones de las réplicas. Repita el cálculo basado en la media de ocho mediciones.

8.16 Las siguientes son áreas relativas de picos para cromatogramas de disoluciones estándar de metil vinil cetona (MVC).

Concentración de MVC, mmol/L	Área relativa del pico
0.500	3.76
1.50	9.16
2.50	15.03
3.50	20.42
4.50	25.33
5.50	31.97

a) Determine los coeficientes del mejor ajuste de línea utilizando el método de mínimos cuadrados.
b) Elabore una tabla de ANOVA.
c) Grafique tanto la línea de mínimos cuadrados como los puntos experimentales.
d) Una muestra que contiene MVC produce un pico con área relativa de 12.9. Calcule la concentración de MVC en la disolución.
e) Suponga que el resultado en el inciso *d)* representa una sola medición, así como la media de cuatro mediciones. Calcule las desviaciones estándar relativa y absoluta para ambos casos.
f) Repita los cálculos en los incisos *d)* y *e)* para una muestra que produce un pico con área relativa de 21.3.

***8.17** Los datos de la tabla siguiente fueron obtenidos durante la determinación colorimétrica de glucosa en suero sanguíneo.

Concentración de glucosa, mM	Absorbancia, A
0.0	0.002
2.0	0.150
4.0	0.294
6.0	0.434
8.0	0.570
10.0	0.704

a) Suponiendo una relación lineal entre las variables, encuentre las estimaciones por mínimos cuadrados de la pendiente y la ordenada al origen.
b) ¿Cuáles son las desviaciones estándar de la pendiente y la ordenada al origen? ¿Cuál es el error de la estimación?
c) Determine el intervalo de confianza al 95% para la pendiente y la ordenada al origen.
d) Una muestra produce una absorbancia de 0.413. Encuentre el intervalo de confianza de 95% para la glucosa en la muestra.

8.18 Los datos en la tabla inferior representan el potencial de electrodo E contra la concentración c

E, mV	c, mol L^{-1}	E, mV	c, mol L^{-1}
106	0.20000	174	0.00794
115	0.07940	182	0.00631
121	0.06310	187	0.00398
139	0.03160	211	0.00200
153	0.02000	220	0.00126
158	0.01260	226	0.00100

a) Transforme los datos para E contra –log valores de c.
b) Grafique E contra –log c y estime por medio de mínimos cuadrados la pendiente y la ordenada al origen. Escriba la ecuación de mínimos cuadrados.
c) Encuentre el intervalo de confianza al 95% para la pendiente y la ordenada al origen.
d) Utilice la prueba F para discutir acerca de si la regresión es significativa.
e) Encuentre el error estándar de la estimación, el coeficiente de correlación y el coeficiente cuadrado de correlación múltiple.

8.19 Se realizó un estudio para determinar la energía de activación E_A para una reacción química. La constante de velocidad k fue determinada como función de la temperatura T y se obtuvieron los datos de la tabla inferior.

T, K	k, s^{-1}
599	0.00054
629	0.0025
647	0.0052
666	0.014
683	0.025
700	0.064

Los datos deben ser ajustados a un modelo lineal de la forma $\log k = \log A - E_A/2.303\ RT$), donde A es el factor preexponencial y R es la constante de los gases.
a) Ajuste los datos a una línea recta de la forma $\log k = a - 1000b/T$.
**b)* Encuentre la pendiente, la ordenada al origen y el error estándar de la estimación.
*c) Puesto que $E_A = -b \times 2.303R \times 1000$, encuentre la energía de activación y su desviación estándar (utilice $R = 1.987$ cal $mol^{-1}\ K^{-1}$).
**d)* Una predicción teórica de $E_A = 41.00$ kcal $mol^{-1}K^{-1}$. Pruebe la hipótesis nula que supone que E_A es este valor al 95% de confianza.

8.20 El contenido de agua puede ser determinado en muestras sólidas por medio de espectroscopia infrarroja. El contenido de agua en sulfatos de calcio hidratados debe medirse utilizando carbonato de calcio como estándar interno para compensar algunos errores sistemáticos en el procedimiento. Una serie de disoluciones estándar que contienen sulfato de calcio dihidratado y una cantidad conocida constante de un estándar interno es preparada. La disolución de contenido desconocido de agua se prepara con la misma cantidad del estándar interno. La absorbancia del dihidrato es medida a una longitud de onda ($A_{muestra}$) junto con la del estándar interno a una longitud de onda distinta (A_{est}). Se obtuvieron los siguientes resultados.

$A_{muestra}$	S_{est}	% agua
0.15	0.75	4.0
0.23	0.60	8.0
0.19	0.31	12.0
0.57	0.70	16.0
0.43	0.45	20.0
0.37	0.47	Desconocido

a) Grafique la absorbancia de la muestra ($A_{muestra}$) contra el % de agua y determine si la gráfica es lineal a partir de las estadísticas de la regresión.
b) Grafique la proporción $A_{muestra}/A_{est}$ contra % (de) agua y comente sobre si el uso de estándares internos

mejora la linealidad de esa parte en el inciso *a)*. ¿Mejora la linealidad? ¿Por qué?

c) Calcule el % de agua en la muestra utilizando los datos internos.

8.21 El potasio puede ser determinado por espectroscopia de emisión de flama (fotometría de flama) utilizando un estándar interno de litio. Los siguientes datos fueron obtenidos para una disolución estándar de KCl y una incógnita que contenía una cantidad constante y conocida de LiCl como estándar interno. Todas las intensidades fueron corregidas para el ruido de fondo al sustraer la intensidad de una determinación del blanco

c_K, ppm	Intensidad de emisión de K	Intensidad de emisión de Li
1.0	10.0	10.0
2.0	15.3	7.5
5.0	34.7	6.8
7.5	65.2	8.5
10.0	95.8	10.0
20.0	110.2	5.8
Desconocida	47.3	9.1

a) Grafique las intensidades de emisión de K contra la concentración de K y determine la linealidad a partir de las estadísticas de la regresión.

b) Grafique la proporción de la intensidad de K sobre la intensidad del Li contra la concentración de K y compare la linealidad del resultado con la obtenida en el inciso *a)*. ¿Por qué el estándar interno mejora la linealidad?

**c)* Calcule la concentración de K en la incógnita.

8.22 El contenido de cobre fue determinado en una muestra de agua de río mediante espectrometría de absorción atómica y el método de adiciones del estándar. Para la adición, 100.0 μL de un estándar 1000-mg/μL se añadieron a 100 μL de la disolución. Se obtuvieron los siguientes datos:

Absorbancia del reactivo en blanco = 0.020

Absorbancia de la muestra = 0.520

Absorbancia de muestra más la adición – el reactivo en blanco = 1.020

a) Calcule la concentración de cobre en la muestra.

b) Estudios posteriores mostraron que el reactivo en blanco utilizado para obtener los datos anteriores era inadecuado y que la absorbancia real del reactivo en blanco era 0.100. Encuentre la concentración de cobre con el reactivo en blanco apropiado y determine el error causado por el uso de un reactivo en blanco inadecuado.

***8.23** El método de adiciones de estándar fue utilizado para determinar nitrito en una muestra de suelo. Una porción de 1.00 ml de la muestra fue mezclada con 24.00 mL de un reactivo colorimétrico y el nitrito fue convertido a un producto de color que produce una absorbancia corregida en blanco de 0.300. A 50 mL de la muestra original se añadió 1.00 mL de una disolución estándar 1.00×10^{-3} M de nitrito. El mismo procedimiento de formación de color fue realizado y la absorbancia obtenida fue de 0.530. ¿Cuál era la concentración de nitrito en la muestra original no diluida?

8.24 Los siguientes resultados de absorción atómica fueron obtenidos para determinaciones de Zn en tabletas multivitamínicas. Todos los valores de absorbancia están corregidos para el reactivo en blanco adecuado (c_{Zn} = 0.0 ng/mL). El valor medio para la determinación en blanco fue 0.0000 con una desviación estándar de 0.0047 unidades de absorbancia.

c_{Zn}, ng/mL	*A*
5.0	0.0519
5.0	0.0463
5.0	0.0485
10.0	0.0980
10.0	0.1033
10.0	0.0925
Muestra de la tableta	0.0672
Muestra de la tableta	0.0614
Muestra de la tableta	0.0661

a) Encuentre los valores de absorbancia media para los estándares de 5.0 y 10.0 ng/mL y para la muestra de la tableta. Encuentre las desviaciones estándar de estos valores.

b) Encuentre la mejor línea por mínimos cuadrados a través de los puntos en c_{Zn} = 0.0, 5.0 y 10.0 ng/mL. Encuentre la sensibilidad de calibración y la sensibilidad analítica.

c) Encuentre el límite de detección para un valor de *k* de 3. ¿A qué nivel de confianza corresponde?

d) Encuentre la concentración de Zn en la muestra de la tableta y la desviación estándar de la concentración.

8.25 Se realizaron mediciones de emisión atómica para determinar sodio en una muestra de suero sanguíneo. Las siguientes intensidades de emisión fueron obtenidas para los estándares de 5.0 y 10.0 ng/mL y para la muestra de suero. Todas las intensidades de emisión fueron corregidas con respecto a cualquier emisión en blanco. El valor medio para la intensidad en blanco (c_{Na} = 0.0) fue de 0.000 con una desviación estándar de 0.0071 (unidades arbitrarias).

c_{Na}, ng/mL	Intensidad de emisión
5.0	0.51
5.0	0.49
5.0	0.48
10.0	1.02
10.0	1.00
10.0	0.99
Suero	0.71
Suero	0.77
Suero	0.78

a) Encuentre los valores de intensidad de emisión media para los estándares de 5.0 y 10.0 ng/mL y para la muestra de suero. Encuentre las desviaciones de estos valores.

b) Encuentre la mejor línea por mínimos cuadrados que pase a través de los puntos en c_{Na} = 0.0, 5.0 y 10.0 ng/mL. Encuentre la sensibilidad de calibración y la sensibilidad analítica.

**c)* Encuentre el límite de detección para valores k de 2 y 3. ¿A qué nivel de confianza corresponden?

d) Encuentre la concentración de Na en la muestra de suero y la desviación estándar de la concentración.

8.26 Los siguientes datos representan mediciones realizadas en un proceso de 30 días. La medición fue realizada cada día. Suponiendo que 30 mediciones son suficientes tal que $\bar{x} \rightarrow \mu$ y $s \rightarrow \sigma$, encuentre la media de los valores, desviación estándar y límites superior e inferior de control. Trace en una gráfica los puntos junto con las cantidades estadísticas y determine si el proceso está en control estadístico.

Día	Valor	Día	Valor	Día	Valor
1	49.8	11	49.5	21	58.8
2	48.4	12	50.5	22	51.3
3	49.8	13	48.9	23	50.6
4	50.8	14	49.7	24	48.8
5	49.6	15	48.9	25	52.6
6	50.2	16	48.8	26	54.2
7	51.7	17	48.6	27	49.3
8	50.5	18	48.1	28	47.9
9	47.7	19	53.8	29	51.3
10	50.3	20	49.6	30	49.3

***8.27** La tabla siguiente proporciona las medias de las muestras y desviaciones estándar para seis mediciones, en cada día, de la pureza de un polímero en un proceso. La pureza es monitoreada durante 24 días. Determine la media general y la desviación estándar de las mediciones y trace una gráfica de control con límites superior e inferior de control. ¿Alguna de las medias indica pérdida de control estadístico?

Día	Media	DE	Día	Media	DE
1	96.50	0.80	13	96.64	1.59
2	97.38	0.88	14	96.87	1.52
3	96.85	1.43	15	95.52	1.27
4	96.64	1.59	16	96.08	1.16
5	96.87	1.52	17	96.48	0.79
6	95.52	1.27	18	96.63	1.48
7	96.08	1.16	19	95.47	1.30
8	96.48	0.79	20	96.43	0.75
9	96.63	1.48	21	97.06	1.34
10	95.47	1.30	22	98.34	1.60
11	97.38	0.88	23	96.42	1.22
12	96.85	1.43	24	95.99	1.18

8.28 **Desafío:** Zwanziger y Sârbu[27] realizaron un estudio para validar métodos e instrumentos analíticos. Los siguientes datos son los resultados obtenidos en la determinación de mercurio en desechos sólidos por medio de espectroscopia de absorción atómica utilizando dos métodos diferentes de preparación de muestras: un método de digestión por microondas y un método tradicional de digestión.

x, Concentración de mercurio ppm (tradicional)	y, Concentración de mercurio, ppm (microondas)
7.32	5.48
15.80	13.00
4.60	3.29
9.04	6.84
7.16	6.00
6.80	5.84
9.90	14.30
28.70	18.80

a) Realice un análisis de mínimos cuadrados sobre los datos incluidos en la tabla suponiendo que el método tradicional (x) es la variable independiente. Determine la pendiente, la ordenada al origen, el valor de R^2, el error estándar y cualquier otra estadística relevante.

b) Grafique los resultados obtenidos en el inciso *a)* y calcule la ecuación de la línea de regresión.

c) Ahora suponga que el método de digestión en microondas (y) es la variable independiente, realice de nuevo el análisis de regresión y determine la estadística relevante.

d) Grafique los datos del inciso *c)* y determine la ecuación de regresión.

e) Compare la ecuación de regresión obtenida en el inciso *b)* con la determinada en el inciso *d)*. ¿Por qué las ecuaciones son diferentes?

f) ¿Hay algún conflicto entre el procedimiento que acaba de realizar y los supuestos considerados del método de mínimos cuadrados? ¿Qué tipo de análisis estadístico sería más adecuado que los mínimos cuadrados lineales para tratar con conjuntos de datos de este tipo?

g) Busque el artículo citado en la nota al pie 27 y compare sus resultados con aquellos presentados para el ejemplo 4 en la tabla 2. Observará que sus resultados de *d)* difieren de los resultados de los autores. ¿Cuál es la explicación más probable para esta discrepancia?

h) Descargue los datos de prueba (*test data*) encontrados en la tabla 1 de la nota al pie 27 del capítulo 8 en **www.cengage.com/chemistry/skoog/fac9*** y realice el mismo tipo de análisis para los ejemplos 1 y 3. Compare sus resultados con aquellos contenidos en la tabla 2 del artículo. Observe que en el ejemplo 3 debe incluir los 37 pares de datos.

i) ¿Qué otras aproximaciones para tratar con métodos de comparación de datos se sugieren en el artículo?

j) ¿Qué implicación hay cuando comparamos dos métodos por regresión estándar lineal y la pendiente no es igual a uno? ¿Qué implica que la ordenada al origen no sea cero?

[27] H. W. Zwanziger y C. Sârbu, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 1277, DOI:10.1021/ac970926y.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.



PARTE II

Equilibrios químicos

CAPÍTULO 9
Disoluciones acuosas y equilibrios químicos

CAPÍTULO 10
Efecto de los electrolitos
sobre los equilibrios químicos

CAPÍTULO 11
Resolución de problemas de equilibrio
para sistemas complejos

Disoluciones acuosas y equilibrios químicos

CAPÍTULO 9

La mayoría de las técnicas analíticas requieren un estado de equilibrio químico. En el equilibrio, la velocidad a la que transcurre una reacción o proceso y la velocidad a la que transcurre en sentido inverso son iguales. La fotografía a la derecha muestra una formación natural de gran belleza llamada "Niágara congelada" en el Parque Nacional Cueva Mamut en Kentucky. A medida que el agua escurre sobre la piedra caliza en la superficie de la cueva, el carbonato de calcio se disuelve en el agua de acuerdo con el equilibrio químico

$$CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + 2HCO_3^{-}(ac)$$

El agua que fluye por las paredes de la cueva se satura con carbonato de calcio y, a medida que se libera dióxido de carbono, se favorece la reacción inversa y la piedra caliza se deposita nuevamente, adquiriendo formas que están condicionadas por el camino que sigue el agua al fluir. Las estalactitas y estalagmitas son ejemplos de este tipo de formaciones, las cuales se pueden encontrar en cuevas donde el agua saturada con carbonato de calcio ha goteado durante eones del techo al piso de las cuevas.



A lo largo de este capítulo se presentan los fundamentos básicos del equilibrio químico, incluyendo la manera de hacer cálculos sobre la composición química y las concentraciones en el estado de equilibrio de sistemas ácido/base monopróticos. También se discuten las disoluciones amortiguadoras, las cuales son sumamente importantes en muchas áreas de la ciencia, y se describen las propiedades de este tipo de disoluciones.

9A COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS

El agua es el disolvente más abundante en la Tierra, se purifica con facilidad y no es tóxica para los seres vivos. Por lo tanto, es utilizada ampliamente como medio para muchos análisis químicos.

9A.1 Clasificación de las disoluciones de electrolitos

La mayoría de los solutos que se discuten en este capítulo se denominan **electrolitos**. Los electrolitos son capaces de formar iones cuando se disuelven en agua (o en algunos otros disolventes) y, por lo tanto, también son capaces de producir disoluciones que conducen corriente eléctrica. Los **electrolitos fuertes** se ionizan completamente en un disolvente, mientras que los **electrolitos débiles** se ionizan solo de manera parcial. Estas características provocan que una disolución de un electrolito débil no conduzca la electricidad tan bien como una disolución que contiene una concentración igual de un electrolito fuerte.

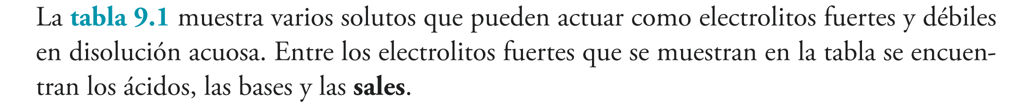
TABLA 9.1

Clasificación de los electrolitos

Fuertes	Débiles
1. Ácidos inorgánicos como HNO_3, $HClO_4$, H_2SO_4*, HCl, HI, HBr, $HClO_3$, $HBrO_3$	1. Muchos ácidos inorgánicos como H_2CO_3, H_3BO_3, H_3PO_4, H_2S, H_2SO_3
2. Álcalis e hidróxidos alcalinotérreos	2. La mayoría de los ácidos orgánicos
3. La mayoría de las sales	3. Amoniaco y la mayoría de las bases orgánicas
	4. Haluros, cianuros y tiocianatos de Hg, Zn, y Cd

El H_2SO_4 se disocia por completo en los iones HSO_4^- y H_3O^+, por lo que se clasifica como un electrolito fuerte. Sin embargo, note que el ion HSO_4^- es un electrolito débil, ya que solo es capaz de disociarse de manera parcial en SO_4^{2-} y H_3O^+.

Las **sales** son el producto de la reacción entre un ácido y una base. Algunos ejemplos incluyen el NaCl, el Na_2SO_4, y el $NaOOCCH_3$ (acetato de sodio).



La **tabla 9.1** muestra varios solutos que pueden actuar como electrolitos fuertes y débiles en disolución acuosa. Entre los electrolitos fuertes que se muestran en la tabla se encuentran los ácidos, las bases y las **sales**.

9A.2 Ácidos y bases

Un **ácido** dona protones. Una **base** acepta protones.

Un ácido dona protones únicamente en presencia de un aceptor de protones (una base). De igual manera, una base acepta protones solo en la presencia de un donador de protones (un ácido).

En 1923, J. N. Brønsted en Dinamarca y J. M. Lowry en Inglaterra propusieron de manera independiente una teoría, particularmente útil para la química analítica, sobre el comportamiento ácido/base. De acuerdo con la teoría de Brønsted-Lowry, un **ácido** es un donador de protones, mientras que una **base** es un aceptor de protones. Para que una molécula se comporte como un ácido, debe encontrarse con un aceptor de protones (o base). De la misma manera, una molécula que puede aceptar un protón se comporta como base si se encuentra con un ácido.

Ácidos y bases conjugados

Una **base conjugada** se forma cuando un ácido pierde (o cede) un protón; por ejemplo, el ion acetato es la base conjugada del ácido acético. De manera similar, el ion amonio es el ácido conjugado del amoniaco.

Un **ácido conjugado** se forma cuando una base acepta un protón.

Una característica importante del concepto de Brønsted-Lowry es la idea de que un ácido se convierte en un aceptor potencial de protones llamado **base conjugada** (del ácido original) al ceder un protón. Por ejemplo, cuando la especie química ácido$_1$ cede un protón, se convierte en la especie química base$_1$, como se muestra en la siguiente reacción:

$$\text{ácido}_1 \rightleftharpoons \text{base}_1 + \text{protón}$$

Puede denominarse al ácido$_1$ y base$_1$ como **par ácido/base conjugado,** o simplemente como **par conjugado**. De manera similar, toda base acepta un protón para producir un **ácido conjugado**. Esto es:

$$\text{base}_2 + \text{protón} \rightleftharpoons \text{ácido}_2$$

Una sustancia actúa como ácido solo en presencia de una base, y viceversa.

Cuando estos dos procesos se combinan, el resultado es una reacción ácido/base, también conocida como reacción de **neutralización**.

$$\text{ácido}_1 + \text{base}_2 \rightleftharpoons \text{base}_1 + \text{ácido}_2$$

La reacción anterior procede a una magnitud que depende de las tendencias relativas que tienen las dos bases de aceptar un protón (o los dos ácidos de donar un protón). En las ecuaciones 9.1 a 9.4 se muestran algunos ejemplos de las relaciones de pares ácido/base conjugados.

Muchos disolventes son capaces de actuar como donadores o aceptores de protones y, por lo tanto, pueden inducir un comportamiento ácido o básico de los solutos que están

disueltos en ellos. Por ejemplo, en una disolución acuosa de amoniaco, el agua es capaz de ceder un protón y actuar así como un ácido con respecto al soluto NH_3:

$$\underset{\text{base}_1}{NH_3} + \underset{\text{ácido}_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido conjugado}_1}{NH_4^+} + \underset{\text{base conjugada}_2}{OH^-} \qquad (9.1)$$

En esta reacción, el amoniaco (base_1) reacciona con el agua, marcada como ácido_2, para producir el ácido conjugado ion amonio (ácido conjugado_1) y el ion hidróxido, que es la base conjugada (base conjugada_2) del agua que se comporta como ácido.

Por otro lado, en una disolución acuosa de ácido nitroso, el agua actúa como un aceptor de protones, o base:

$$\underset{\text{base}_1}{H_2O} + \underset{\text{ácido}_2}{HNO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido conjugado}_1}{H_3O^+} + \underset{\text{base conjugada}_2}{NO_2^-} \qquad (9.2)$$

La base conjugada del ácido HNO_2 es el ion nitrito. El ácido conjugado del agua es un protón hidratado, el cual se representa como H_3O^+. Esta especie química se conoce como **ion hidronio** y está formado por un protón unido en forma covalente con una molécula de agua. Estructuras con hidratos superiores como el $H_5O_2^+$, $H_9O_4^+$ y la estructura de jaula en forma de dodecaedro ilustrada en la **figura 9.1** también pueden aparecer en las disoluciones acuosas de protones. Por conveniencia, sin embargo, por lo general se usa la notación H_3O^+, o simplemente H^+, cuando se escriben ecuaciones químicas que contienen un protón hidratado.

Un ácido que ha donado un protón se convierte en una base conjugada capaz de aceptar un protón para regenerar el ácido original. De manera similar, una base que ha aceptado

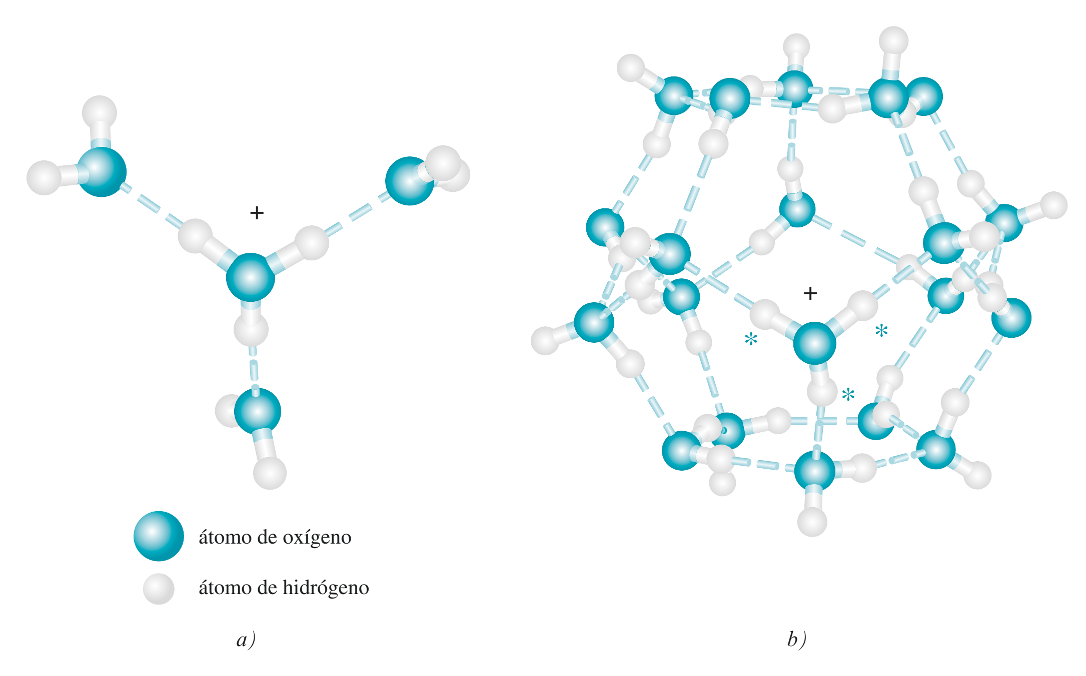


Figura 9.1 Posibles estructuras para el ion hidronio. *a)* La especie química H_9O^{4+} se ha observado en estado sólido y parece contribuir de manera importante en una disolución acuosa. *b)* La especie $(H_2O)_{20}H^+$ muestra una estructura en forma de jaula dodecaédrica. El protón extra en la estructura, que puede ser cualquiera de los que están marcados con asteriscos, es libre de moverse alrededor de la estructura del dodecaedro al ser transferido a una molécula adyacente de agua.



Svante Arrhenius (1859-1927), químico sueco que formuló muchas de las ideas relacionadas con la disociación iónica en disolución. Sus ideas no fueron aceptadas de inicio. De hecho, se le dio la calificación mínima durante el examen de grado por el que obtuvo su doctorado, en 1884. En 1903 Arrhenius ganó el premio Nobel de química por sus ideas revolucionarias. Fue uno de los primeros científicos en sugerir la relación entre la cantidad de dióxido de carbono en la atmósfera y la temperatura global, fenómeno que se denomina en la actualidad **efecto invernadero**. Se puede leer el artículo original de Arrhenius "Sobre la influencia del ácido carbónico en el aire en la temperatura del suelo", *London Edinburgh Dublin Philos. Mag. J. Sci.,* **1896**, *41*, 237-276.

un protón se convierte en un ácido conjugado que puede donar un protón para regenerar la base original. Por lo tanto, el ion nitrito, la especie química producida por la pérdida de un protón del ácido nitroso, es capaz de aceptar protones de un donador adecuado. Esta reacción es la que provoca que una disolución de nitrito de sodio sea ligeramente alcalina:

$$\underset{\text{base}_1}{NO_2^-} + \underset{\text{ácido}_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido conjugado}_1}{HNO_2} + \underset{\text{base conjugada}_2}{OH^-}$$

9A.3 Especies químicas anfóteras

Las especies químicas que tienen propiedades tanto ácidas como básicas se conocen como **anfóteras**. Un ejemplo es el ion dihidrógeno fosfato, $H_2PO_4^-$, el cual se comporta como una base en presencia de un donador de protones como el H_3O^+.

$$\underset{\text{base}_1}{H_2PO_4^-} + \underset{\text{ácido}_2}{H_3O^+} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido}_1}{H_3PO_4} + \underset{\text{base}_2}{H_2O}$$

Aquí, el H_3PO_4 es el ácido conjugado de la base original. Sin embargo, en presencia de un aceptor de protones, como el ion hidróxido, el $H_2PO_4^-$ se comporta como ácido y dona un protón para formar la base conjugada HPO_4^{2-}.

$$\underset{\text{ácido}_1}{H_2PO_4^-} + \underset{\text{base}_2}{OH^-} \rightleftharpoons \underset{\text{base}_1}{HPO_4^{2-}} + \underset{\text{ácido}_2}{H_2O}$$

Los aminoácidos simples son un ejemplo importante de compuestos anfotéricos que contienen un grupo funcional que se puede comportar como ácido débil y otro que se comporta como base débil. Cuando un aminoácido, como la glicina, se disuelve en agua, dicho aminoácido pasa por una reacción interna de ácido/base para producir un **ion dipolo** (***zwitterión***), el cual es una especie química que tiene carga tanto positiva como negativa; por lo tanto:

$$\underset{\text{glicina}}{NH_2CH_2COOH} \rightleftharpoons \underset{\text{zwitterión}}{NH_3^+CH_2COO^-}$$

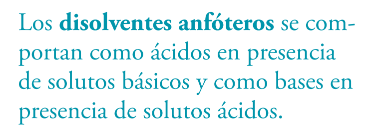
Esta reacción es análoga a la reacción ácido/base entre un ácido carboxílico y una amina:

$$\underset{\text{ácido}_1}{R'COOH} + \underset{\text{base}_2}{R''NH_2} \rightleftharpoons \underset{\text{base}_1}{R'COO^-} + \underset{\text{ácido}_2}{R''NH_3^+}$$

Un ***zwitterión*** es un ion que tiene carga tanto positiva como negativa.

El agua es el ejemplo clásico de un **disolvente anfótero**. Esto es, un disolvente que puede actuar como ácido (ecuación 9.1) o como base (ecuación 9.2), dependiendo del soluto. Otros disolventes anfóteros comunes son el metanol, el etanol y el ácido acético anhidro. En el metanol, por ejemplo, los equilibrios análogos a los equilibrios del agua mostrados en las ecuaciones 9.1 y 9.2 son:

El agua puede actuar como ácido o como base. ❯



Los **disolventes anfóteros** se comportan como ácidos en presencia de solutos básicos y como bases en presencia de solutos ácidos.

$$\underset{\text{base}_1}{NH_3} + \underset{\text{ácido}_2}{CH_3OH} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido conjugado}_1}{NH_4^+} + \underset{\text{base}_2}{CH_3O^-} \qquad (9.3)$$

$$\underset{\text{base}_1}{CH_3OH} + \underset{\text{ácido}_2}{HNO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido conjugado}_1}{CH_3OH_2^+} + \underset{\text{base conjugada}_2}{NO_2^-} \qquad (9.4)$$

9A.4 Autoprotólisis

Los disolventes anfóteros experimentan procesos de autoionización, o **autoprotólisis,** para formar un par de especies iónicas. La autoprotólisis es otro ejemplo del comportamiento ácido/base, como se ejemplifica en las siguientes ecuaciones:

La **autoprotólisis** (también conocida como autoionización) es la reacción espontánea que ocurre entre las moléculas de una sustancia para producir un par de iones.

$$\text{base}_1 + \text{ácido}_2 \rightleftharpoons \text{ácido}_1 + \text{base}_2$$
$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$
$$CH_3OH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH_2^+ + CH_3O^-$$
$$HCOOH + HCOOH \rightleftharpoons HCOOH_2^+ + HCOO^-$$
$$NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

El grado de autoprotólisis del agua a temperatura ambiente es muy bajo. Por lo tanto, la concentración de los iones hidronio e hidróxido en el agua pura es solo de 10^{-7} M. A pesar de los bajos valores de estas concentraciones, la reacción de disociación es de suma importancia para entender el comportamiento de las disoluciones acuosas.

El **ion hidronio** es el protón hidratado que se forma cuando el agua reacciona con un ácido y se representa como H_3O^+, aunque hay muchas otras formas de protones hidratos superiores, como se muestra en la figura 9.1.

9A.5 Fuerza de los ácidos y bases

En la **figura 9.2** se muestran las reacciones de disociación en agua de algunos ácidos comunes. Los dos primeros son **ácidos fuertes** dado que al reaccionar con el disolvente se disocian de manera tan eficiente que quedan pocas moléculas de soluto sin disociar en la disolución acuosa. El resto son **ácidos débiles,** los cuales reaccionan de manera incompleta en agua para producir disoluciones que contienen cantidades similares del ácido original y de su base conjugada. Los ácidos pueden ser catiónicos, aniónicos o eléctricamente neutros. Lo mismo aplica para las bases.

Los ácidos en la figura 9.2 se hacen más débiles de arriba hacia abajo. El ácido perclórico y el ácido clorhídrico se disocian por completo en disolución, mientras que solo 1% del ácido acético ($HC_2H_3O_2$) se disocia en disolución. El ion amonio es un ácido aun más débil, ya que solo 0.01% se disocia en iones hidronio y moléculas de amoniaco. Otra generalidad ilustrada en la figura 9.2 es que los ácidos más débiles forman las bases conjugadas más fuertes; por ejemplo, el amoniaco tiene una afinidad por los protones mucho más grande que cualquier base por encima de él. Los iones perclorato y cloruro no tienen afinidad por los protones.

La tendencia de un disolvente a aceptar o a donar protones determina la fuerza con la que un soluto ácido o básico se disuelve en él. Por ejemplo, los ácidos perclórico y clorhídrico se comportan como ácidos fuertes en agua. Si se deja de usar agua *como disolvente* y se sustituye por ácido acético anhidro, el cual es un aceptor de protones más débil que el agua, ninguno de los ácidos antes mencionados se disocia por completo. En lugar de eso, se establecen equilibrios como los que se muestran a continuación:

$$\underset{\text{base}_1}{CH_3COOH} + \underset{\text{ácido}_2}{HClO_4} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido}_1}{CH_3COOH_2^+} + \underset{\text{base}_2}{ClO_4^-}$$

Sin embargo, el ácido perclórico es aproximadamente 5000 veces más fuerte que el ácido clorhídrico en este disolvente. El ácido acético actúa, por lo tanto, como un **disolvente diferenciador** para los dos ácidos al revelar las diferencias inherentes en la acidez de

❮ En este texto se utiliza el símbolo H_3O^+ en aquellos capítulos en los que se habla de equilibrio ácido/base o donde se hacen cálculos de equilibrio ácido/base. En los capítulos restantes se simplifica a H^+, en el entendimiento de que este símbolo representa un protón hidratado.

❮ Las bases fuertes más comunes incluyen el NaOH, el KOH, el $Ba(OH)_2$ y el hidróxido de amonio cuaternario R_4NOH, donde R es un grupo alquilo como CH_3 o C_2H_5.

❮ Los ácidos fuertes más comunes incluyen el HCl, el HBr, el HI, el $HClO_4$, el HNO_3, el primer protón del H_2SO_4 y el ácido sulfónico RSO_3H.

Ácido más fuerte ↑ Ácido más débil

$$HClO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + ClO_4^-$$
$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$
$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$$
$$Al(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + AlOH(H_2O)_5^{2+}$$
$$HC_2H_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_3O_2^-$$
$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3$$

Base más débil ↓ Base más fuerte

Figura 9.2 Reacciones de disociación y fuerzas relativas de algunos ácidos comunes y sus bases conjugadas. El HCl y el $HClO_4$ se disocian por completo en agua.

En un **disolvente diferenciador**, varios ácidos se disocian a diferentes grados y tienen fuerzas distintas. En un **disolvente nivelador**, varios ácidos se disocian completamente y muestran la misma fuerza.

ambos ácidos. El agua, por otro lado, es un **disolvente nivelador** para los ácidos perclórico, clorhídrico y nítrico, ya que los tres se ionizan por completo en este disolvente y no muestran diferencias en su fuerza. Hay disolventes diferenciadores y niveladores para las bases también.

De todos los ácidos enlistados en la nota al margen de la página 201 y en la figura 9.2, solamente el ácido perclórico es un ácido fuerte en metanol y etanol. Por lo tanto, estos dos alcoholes son también disolventes diferenciadores.

9B EQUILIBRIO QUÍMICO

Muchas de las reacciones que se usan en química analítica nunca producen la conversión completa de los reactivos a productos; en lugar de esto, avanzan hacia un estado de **equilibrio químico** en el cual la relación de las concentraciones de reactivos y productos es constante. Las **expresiones de la constante de equilibrio** son ecuaciones *algebraicas* que describen las relaciones que existen entre las concentraciones de los reactivos y de los productos en el estado de equilibrio. Entre otras cuestiones, las expresiones de la constante de equilibrio permiten calcular el error en un análisis provocado por la cantidad de analito que no reaccionó, el cual permanece intacto cuando se alcanza el equilibrio.

La siguiente discusión trata del uso de expresiones de la constante de equilibrio para obtener información sobre aquellos sistemas analíticos en los que no hay más de uno o dos equilibrios presentes. En el capítulo 11 se extienden estos métodos a sistemas que contienen varios equilibrios simultáneos. Dichos sistemas complejos se encuentran de manera común en la química analítica.

9B.1 Estado de equilibrio

Considere la reacción química

$$H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O \qquad (9.5)$$

Se puede medir la velocidad de esta reacción así como la extensión con la que avanza hacia la derecha al monitorear la aparición del color naranja-rojizo del ion triyoduro I_3^-. (Los otros reactivos en la reacción son incoloros.) Por ejemplo, si se añade 1 mmol de ácido arsénico, H_3AsO_4, a 100 mL de una disolución que contiene 3 mmol de yoduro de potasio, el color rojizo del ion triyoduro aparece casi inmediatamente. En unos cuantos segundos, la intensidad del color se hace constante, demostrando que la concentración de triyoduro en la disolución se ha vuelto constante (véanse las láminas a color 1*b* y 2*b*, del material de apoyo al final del libro).

También se puede preparar una disolución con una intensidad de color idéntica (y, por lo tanto, con una concentración idéntica de triyoduro) añadiendo 1 mmol de ácido arsenioso, H_3AsO_3, a una disolución que contenga 1 mmol del ion triyoduro (véase la lámina a color 1*a* del material de apoyo). Aquí, la intensidad de color por lo general es mayor que en la primera disolución, pero rápidamente disminuye como resultado de la reacción:

$$H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+$$

Al final, el color de ambas disoluciones es idéntico. Muchas otras combinaciones de los cuatro reactivos se pueden utilizar para producir disoluciones que son indistinguibles de las dos descritas arriba.

La posición final de un equilibrio químico es independiente de la ruta por la que se llega al estado de equilibrio.

Los resultados de los experimentos mostrados en las láminas a color 1 a 3 (del material de apoyo al final del libro) ilustran que la relación de concentraciones en el equilibrio químico (y, por lo tanto, la *posición de equilibrio*) es independiente de la ruta por la que se llega al estado de equilibrio. Sin embargo, esta relación se puede alterar al añadir tensión al sistema. Esta tensión puede incluir cambios en la temperatura, en la presión (si uno de los reactivos o productos es un gas) o en la concentración total de un reactivo o un producto. Estos efectos se pueden predecir de manera cualitativa utilizando el **principio de**

Le Châtelier. Este principio establece que la posición de equilibrio químico siempre se desplaza en la dirección a la que tiende a contrarrestar el efecto de una tensión aplicada. Por ejemplo, un aumento en la temperatura de un sistema altera la relación de concentraciones en la dirección que tiende a absorber calor, y un aumento en la presión favorece a aquellas especies químicas participantes que ocupan un menor volumen total.

En un análisis, el efecto de introducir una cantidad adicional de un reactivo o de un producto en la mezcla de reacción es en particular de importancia. La tensión resultante se alivia mediante un desplazamiento en el equilibrio en la dirección que tiende a utilizar el exceso de la sustancia que se añadió. Por lo tanto, para el ejemplo de equilibrio que se ha estado utilizando (ecuación 9.5), la adición de ácido arsénico (H_3AsO_4) o de iones hidrógeno provoca un aumento en el color debido a que se forman más iones triyoduro y más ácido arsenioso. Añadir ácido arsenioso tiene un efecto inverso. El desplazamiento de la posición de equilibrio provocado por cambios en la cantidad de uno de los reactivos o productos que participan en una reacción se denomina **efecto de acción de masa**.

Estudios teóricos y experimentales a nivel molecular llevados a cabo en sistemas de reacción muestran que las reacciones entre las especies químicas participantes continúan incluso después de que se alcanza el equilibrio. La relación de concentración de los reactivos y los productos es constante porque las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales. En otras palabras, el equilibrio químico es un estado dinámico en el que las velocidades de las reacciones directa e inversa son idénticas.

El **principio de Le Châtelier** establece que la posición de un equilibrio siempre se desplaza en la dirección en la cual se contrarrestan los efectos de una tensión aplicada al sistema.

El **efecto de acción de masa** es el desplazamiento en la posición de equilibrio provocado por la adición de uno de los reactivos o productos a un sistema.

❮ El equilibrio es un proceso dinámico. Aunque las reacciones químicas parecen detenerse en el equilibrio, de hecho, las cantidades de reactivos y productos son constantes debido a que las velocidades de los procesos directos e inversos son exactamente iguales.

La **termodinámica química** es una rama de la química que estudia el flujo de calor y energía en las reacciones químicas. La posición de equilibrio químico está relacionada con estos cambios de energía.

9B.2 Expresiones de la constante de equilibrio

La influencia de la concentración o de la presión (si las especies químicas son gases) sobre la posición del equilibrio químico se puede describir en términos cuantitativos por medio de una expresión de la constante de equilibrio. Estas expresiones se derivan de la termodinámica. Son importantes puesto que permiten predecir qué dirección y hasta qué grado se completa una reacción química. Sin embargo, una expresión de la constante de equilibrio no da ninguna información con respecto a la velocidad de una reacción. De hecho, existen reacciones que tienen constantes de equilibrio altamente favorables, pero que por su lentitud carecen de importancia analítica. Esta limitación puede superarse con el uso de un catalizador, el cual acelera la obtención del equilibrio sin cambiar su posición.

❮ Las expresiones de la constante de equilibrio *no* proporcionan información alguna sobre la velocidad de una reacción química. Con estas expresiones no se puede saber si una reacción es suficientemente rápida para ser utilizada en un procedimiento analítico.

Considere la siguiente ecuación general para el equilibrio químico:

$$wW + xX \rightleftharpoons yY + zZ \tag{9.6}$$

donde las letras mayúsculas representan las fórmulas de los reactivos y de los productos químicos que participan en la reacción, y los subíndices en itálicas representan los números totales necesarios para balancear la ecuación. Por lo tanto, esta ecuación indica que w moles del reactivo W reaccionan con x moles de X para formar y moles de Y y z moles de Z. La expresión de la constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K = \frac{[Y]^y]Z]^z}{[W]^w]X]^x} \tag{9.7}$$

donde los términos entre corchetes representan:

1. concentraciones molares si representan solutos disueltos.
2. presiones parciales en atmósferas si son reactivos o productos en fase gaseosa. En este caso, generalmente se reemplaza el término entre corchetes (por ejemplo [Z] en la ecuación 9.7) con el símbolo p_z, el cual representa la presión parcial del gas Z en atmósferas.



Cato Guldberg (1836-1902) y Peter Waage (1833-1900) fueron químicos noruegos cuyos intereses se encontraban en el área de la termodinámica. En 1864, estos estudiosos fueron los primeros en proponer la ley de acción de masas, la cual se expresa en la ecuación 9.7. Si desea conocer más acerca de Guldberg y Waage y leer una traducción [al inglés] de su trabajo original sobre la ley de acción de masas, vaya a www.cengage.com/chemistry/skoog/fac9*, seleccione capítulo 9 y vaya a *Web Works* (Tarea en línea).

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

La expresión $[Z]^z$ en la ecuación 9.7 se reemplaza con el símbolo p_z expresado en atmósferas si Z es un gas. No se incluye ningún término para Z en la ecuación si esta especie química es un sólido puro, un líquido puro o si es el disolvente de una disolución diluida.

Si un reactivo o producto en la ecuación 9.7 es un líquido puro, un sólido puro o es el disolvente presente en exceso, no aparece ningún término para esta especie en la expresión de la constante de equilibrio. Por ejemplo, si Z en la ecuación 9.6 es el disolvente (H_2O), la expresión de la constante de equilibrio se simplifica a:

$$K = \frac{[Y]^y}{[W]^w[X]^x}$$

Se discuten las bases para esta simplificación en las secciones siguientes.

La constante K en la ecuación 9.7 es una cantidad numérica dependiente de la temperatura llamada *constante de equilibrio*. Por convención, al escribir la ecuación, las concentraciones de los productos, *como la ecuación está escrita*, se colocan en el numerador, mientras que las concentraciones de los reactivos siempre se colocan en el denominador.

Recuerde: La ecuación 9.7 es únicamente una forma aproximada de una expresión de la constante de equilibrio. La expresión completa adopta la forma:

$$K = \frac{a_Y^y a_Z^z}{a_W^w a_X^x} \qquad (9.8)$$

donde a_Y, a_Z, a_W y a_X son las *actividades* de las especies químicas Y, Z, W y X (véase la sección 10B).

La ecuación 9.7 es una forma aproximada de una expresión de la constante de equilibrio termodinámico. La forma exacta se presenta en la ecuación 9.8 (al margen). Generalmente, se usa la forma aproximada de esta ecuación porque su disolución es menos tediosa y consume menos tiempo. En la sección 10B se muestran los casos en los que la ecuación 9.7 puede provocar errores graves en los cálculos de equilibrio y la manera en la que la ecuación 9.8 puede ser modificada en esos casos.

9B.3 Tipos de constantes de equilibrio en la química analítica

La **tabla 9.2** muestra un resumen de los tipos de equilibrio químico y constantes de equilibrio que son importantes en la química analítica. Las aplicaciones básicas de algunas de estas constantes se ejemplifican en las tres secciones siguientes.

TABLA 9.2

Equilibrios y constantes de equilibrio importantes en la química analítica

Tipo de equilibrio	Nombre y símbolo de la constante de equilibrio	Ejemplo representativo	Expresión de la constante de equilibrio
Disociación del agua	Constante del producto iónico, K_w	$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$	$K_w = [H_3O^+][OH^-]$
Equilibrio heterogéneo entre una sustancia ligeramente soluble y sus iones en una disolución saturada	Producto de solubilidad, K_{ps}	$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$	$K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$
Disociación de un ácido o base débiles	Constante de disociación, K_a o K_b	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$ $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + CH_3COOH$	$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$ $K_b = \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$
Formación de un ion complejo	Constante de formación, β_n	$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-}$	$\beta_4 = \frac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{[Ni^{2+}][CN^-]^4}$
Equilibrio oxidación/reducción	K_{redox}	$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$	$K_{redox} = \frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8}$
Equilibrio de distribución de un soluto en disolventes inmiscibles	K_d	$I_2(ac) \rightleftharpoons I_2(org)$	$K_d = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{ac}}$

ARTÍCULO 9.1

Constantes de formación sucesivas y generales para la formación de iones complejos

La formación de $Ni(CN)_4^{2-}$ (tabla 9.2) es un ejemplo típico de los procesos que ocurren en etapas, como se muestra a continuación. Las **constantes de formación sucesivas** se simbolizan por K_1, K_2, y así sucesivamente.

$$Ni^{2+} + CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)^+ \qquad K_1 = \frac{[Ni(CN)^+]}{[Ni^{2+}][CN^-]}$$

$$Ni(CN)^+ + CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_2 \qquad K_2 = \frac{[Ni(CN)_2]}{[Ni(CN)^+][CN^-]}$$

$$Ni(CN)_2 + CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_3^- \qquad K_3 = \frac{[Ni(CN)_3^-]}{[Ni(CN)_2][CN^-]}$$

$$Ni(CN)_3^- + CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-} \qquad K_4 = \frac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{[Ni(CN)_3^-][CN^-]}$$

Las constantes generales se designan con el símbolo β_n. Por lo tanto:

$$Ni^{2+} + 2CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_2 \qquad \beta_2 = K_1K_2 = \frac{[Ni(CN)_2]}{[Ni^{2+}][CN^-]^2}$$

$$Ni^{2+} + 3CN \rightleftharpoons Ni(CN)_3^- \qquad \beta_3 = K_1K_2K_3 = \frac{[Ni(CN)_3^-]}{[Ni^{2+}][CN^-]^3}$$

$$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-} \qquad \beta_4 = K_1K_2K_3K_4 = \frac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{[Ni^{2+}][CN^-]^4}$$

9B.4 Aplicaciones de la constante del producto iónico del agua

Las disoluciones acuosas contienen pequeñas concentraciones de los iones hidronio e hidróxido como resultado de la reacción de disociación del agua:

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \tag{9.9}$$

Una constante de equilibrio para esta reacción se puede escribir como se muestra en la ecuación 9.7:

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} \tag{9.10}$$

La concentración de agua en una disolución acuosa diluida es enorme cuando se compara con la concentración de iones hidronio e hidróxido. Como resultado de esto, el término $[H_2O]^2$ en la ecuación 9.10 se puede considerar constante, por lo que se escribe:

$$K[H_2O]^2 = K_w = [H_3O^+][OH^-] \tag{9.11}$$

donde la nueva constante K_w recibe el nombre de **constante del producto iónico del agua**.

❮ Si se obtiene el logaritmo negativo de la ecuación 9.11, se descubre una relación sumamente útil:

$$-\log K_w = -\log[H_3O^+] - \log[OH^-]$$

Por definición de la función p, (véase la sección 4B.1)

$$pK_w = pH + pOH \tag{9.12}$$

A 25 °C, $pK_w = 14.00$.

ARTÍCULO 9.2

¿Por qué $[H_2O]$ no aparece en las expresiones de equilibrio químico para disoluciones acuosas?

En una disolución acuosa diluida, la concentración molar de agua es:

$$[H_2O] = \frac{1000 \text{ g } H_2O}{\text{L } H_2O} \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18.0 \text{ g } H_2O} = 55.6 \text{ M}$$

Suponga que se tienen 0.1 mol de HCl en 1 L de agua. La presencia de este ácido va a desplazar el equilibrio mostrado en la ecuación 9.9 hacia la izquierda. Originalmente había solo 10^{-7} mol/L de OH^- para consumir los protones añadidos. Por lo tanto, aun cuando todos los iones OH^- se convirtieran en H_2O, la concentración de agua aumentaría únicamente a:

$$[H_2O] = 55.6 \frac{\text{mol } H_2O}{\text{L } H_2O} + 1 \times 10^{-7} \frac{\text{mol } OH^-}{\text{L } H_2O} \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{\text{mol } OH^-} \approx 55.6 \text{ M}$$

El cambio en la concentración de agua expresado en porcentaje es:

$$\frac{10^{-7} \text{ M}}{55.6 \text{ M}} \times 100\% = 2 \times 10^{-7}\%$$

el cual es insignificante; por lo tanto, $K[H_2O]^2$ en la ecuación 9.11 es, para fines prácticos, una constante, la cual se expresa como:

$$K(55.6)^2 = K_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ a } 25 \text{ °C}$$

TABLA 9.3

Variación de K_w con la temperatura

Temperatura, °C	K_w
0	0.114×10^{-14}
25	1.01×10^{-14}
50	5.47×10^{-14}
75	19.9×10^{-14}
100	49×10^{-14}

A 25 ºC, la constante del producto iónico del agua es 1.008×10^{-14}. Por conveniencia, se usa la aproximación a temperatura ambiente K_w 1.00×10^{-14}. La **tabla 9.3** muestra la manera en la que K_w depende de la temperatura. La constante del producto iónico para el agua permite encontrar fácilmente las concentraciones de los iones hidronio e hidróxido en disoluciones acuosas.

EJEMPLO 9.1

Calcule las concentraciones de los iones hidronio e hidróxido en el agua pura a 25 y 100 ºC.

Solución

Dado que el OH^- y el H_3O^- se forman únicamente a partir de la disociación del agua, sus concentraciones deben ser iguales:

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

Se sustituye esta igualdad en la ecuación 9.11 para obtener:

$$[H_3O^+]^2 = [OH^-]^2 = K_w$$
$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$$

A 25 °C

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{1.00 \times 10^{-14}} = 1.00 \times 10^{-7}\ M$$

a 100 °C, de la tabla 9.3

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{49 \times 10^{-14}} = 7.0 \times 10^{-7}\ M$$

EJEMPLO 9.2

Calcule la concentración de los iones hidronio e hidróxido, así como el pH y el pOH de una disolución de NaOH 0.200 M a 25 °C.

Solución

El hidróxido de sodio es un electrolito fuerte, y su contribución a la concentración de iones hidróxido en esta disolución es de 0.200 mol/L. De la misma manera que en el ejemplo 9.1, los iones hidróxido y los iones hidronio se forman en cantidades equivalentes a partir de la disociación del agua. Por lo tanto, se escribe:

$$[OH^-] = 0.200 + [H_3O^+]$$

donde la $[H_3O^+]$ es igual a la concentración del ion hidróxido proveniente de la disociación del agua. La concentración de OH^- proveniente del agua es insignificante en comparación con 0.200, por lo que se puede escribir:

$$[OH^-] \approx 0.200$$

$$pOH = -\log 0.200 = 0.699$$

La ecuación 9.11 se usa entonces para calcular la concentración de iones hidronio:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{0.200} = 5.00 \times 10^{-14}\ M$$

$$pH = -\log 0.500 \times 10^{-14} = 13.301$$

Note que la aproximación:

$$[OH^-] = 0.200 + 5.00 \times 10^{-14} \approx 0.200\ M$$

no provoca un error significativo en la respuesta.

9B.5 Uso de las constantes del producto de solubilidad

Aunque no todas, la mayoría de las sales poco solubles se disocian completamente en disoluciones acuosas saturadas. Por ejemplo, cuando un exceso de yodato de bario se equilibra con agua, el proceso de disociación se puede describir en forma adecuada por medio de la siguiente ecuación:

$$Ba(IO_3)_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(ac) + 2IO_3^-(ac)$$

❮ Cuando se menciona que una sal poco soluble se disocia por completo en disolución, *no quiere decir* que toda la sal se disuelva; lo que quiere decir es que la pequeña cantidad de sal que *sí se disuelve* se disocia por completo.

¿Qué significa que "un exceso de yodato de bario se equilibra con agua"? Significa que más yodato de bario sólido del que se puede disolver a la temperatura del experimento se añade a una porción de agua. Por lo tanto, algo de $BaIO_3$ sólido está en contacto con la disolución.

Usando la ecuación 9.7, se escribe:

$$K = \frac{[Ba^{2+}][IO_3^-]^2}{[Ba(IO_3)_2(s)]}$$

El denominador representa la concentración molar de $Ba(IO_3)_2$ *en estado sólido,* el cual corresponde a una fase que está separada de la disolución saturada, pero que a su vez se mantiene en contacto con ella. Sin embargo, la concentración de un compuesto en su estado sólido es constante. En otras palabras, el número de moles de $Ba(IO_3)_2$ dividido entre el *volumen* de $Ba(IO_3)_2$ sólido es constante, sin importar cuánto sólido en exceso esté presente. Por lo tanto, la ecuación previa puede reescribirse como:

Para que la ecuación 9.13 sea válida, es necesario que *algo de sólido esté en contacto con la disolución. Se debe tener siempre en mente que si no hay $Ba(IO_3)_2(s)$ en contacto con la disolución, la ecuación 9.13 no puede ser utilizada.*

$$K[Ba(IO_3)_2(s)] = K_{ps} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 \qquad (9.13)$$

donde la nueva constante se llama **constante del producto de solubilidad** o **producto de solubilidad**. Es importante notar que la ecuación 9.13 muestra que la posición del equilibrio es independiente de la *cantidad* de $Ba(IO_3)_2$ mientras haya algo de sólido presente en la disolución. En otras palabras, no importa si la cantidad de sólido en exceso es de unos cuantos miligramos o de varios gramos.

En el apéndice 2 se puede encontrar una tabla de constantes del producto de solubilidad para varias sales inorgánicas. Los ejemplos siguientes demuestran algunos usos comunes de las expresiones del producto de solubilidad. En capítulos posteriores se consideran otras aplicaciones más.

La solubilidad de un precipitado en agua pura

Con la expresión del producto de solubilidad se puede calcular la solubilidad de sustancias poco solubles que se ionizan por completo en agua.

EJEMPLO 9.3

¿Qué masa (en gramos) de $Ba(IO_3)_2$ (487 g/mol) se puede disolver en 500 mL de agua a 25 °C?

Solución

La constante del producto de solubilidad para el $Ba(IO_3)_2$ es de 1.57×10^{-9} (véase el apéndice 2). El equilibrio entre el sólido y sus iones en disolución se describe con la ecuación:

$$Ba(IO_3)_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2IO_3^-$$

y, por lo tanto,

$$K_{ps} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

La ecuación que describe el equilibrio demuestra que se forma 1 mol de Ba^{2+} por cada mol de $Ba(IO_3)_2$ que se disuelve; por lo tanto:

$$\text{solubilidad molar de } Ba(IO_3)_2 = [Ba^{2+}]$$

Dado que se producen dos moléculas de yodato por cada mol de ion bario, la concentración de yodato es dos veces la concentración de ion bario:

$$[IO_3^-] = 2[Ba^{2+}]$$

Sustituyendo la última ecuación en la expresión de la constante de equilibrio se obtiene:

$$[Ba^{2+}](2[Ba^{2+}])^2 = 4[Ba^{2+}]^3 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$[Ba^{2+}] = \left(\frac{1.57 \times 10^{-9}}{4}\right)^{1/3} = 7.32 \times 10^{-4}\ M$$

Dado que se produce 1 mol de Ba^{2+} por cada mol de $Ba(IO_3)_2$,

$$\text{solubilidad} = 7.32 \times 10^{-4}\ M$$

Para calcular el número de milimoles de $Ba(IO_3)_2$ disueltos en 500 mL de disolución, se escribe:

$$\text{núm. de milimoles de } Ba(IO_3)_2 = 7.32 \times 10^{-4}\ \frac{\text{mmol } Ba(IO_3)_2}{\cancel{\text{mL}}} \times 500\ \cancel{\text{mL}}$$

La masa de $Ba(IO_3)_2$ en 500 mL está dada por

$$\text{masa de } Ba(IO_3)_2 =$$

$$(7.32 \times 10^{-4} \times 500)\ \cancel{\text{mmol } Ba(IO_3)_2} \times 0.487 \frac{\text{g } Ba(IO_3)_2}{\cancel{\text{mmol } Ba(IO_3)_2}}$$

$$= 0.178\ \text{g}$$

Note que la solubilidad molar es igual al $[Ba^{2+}]$ o al ½$[IO_3^-]$.

El efecto de un ion común en la solubilidad de un precipitado

El **efecto del ion común** es un efecto de acción de masa que se predice a partir del principio de Le Châtelier y se demuestra en los siguientes ejemplos.

La solubilidad de un precipitado iónico disminuye cuando un compuesto soluble que contiene uno de los iones del precipitado se añade a la disolución (véase la lámina a color 4, el efecto del ion común, del material de apoyo al final del libro). Este comportamiento se conoce como **efecto del ion común.**

EJEMPLO 9.4

Calcule la solubilidad molar del $Ba(IO_3)_2$ en una disolución que tiene $Ba(IO_3)_2$ 0.2000 M.

Solución

En este caso, la solubilidad no es igual a la concentración del ion bario $[Ba^{2+}]$ debido a que el $Ba(IO_3)_2$ es también una fuente de iones bario. Sabemos, sin embargo, que la solubilidad está relacionada al $[IO_3^-]$.

$$\text{solubilidad molar del } Ba(IO_3)_2 = \tfrac{1}{2}[IO_3^-]$$

Hay dos fuentes de iones bario: el $Ba(IO_3)_2$ y el $Ba(IO_3)_2$. La contribución del nitrato es de 0.0200 M y la del iodato es igual a la solubilidad molar, o ½ $[IO_3^-]$. Por lo tanto,

$$[Ba^{2+}] = 0.0200 + \tfrac{1}{2}[IO_3^-]$$

Sustituyendo estas cantidades en la expresión de producto de solubilidad se encuentra:

$$\left(0.0200 + \tfrac{1}{2}[IO_3^-]\right)[IO_3^-]^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

(continúa)

Dado que esta ecuación es cúbica, se va a hacer un supuesto que simplificará el álgebra necesaria para encontrar $[IO_3^-]$. El pequeño valor numérico de K_{ps} sugiere que la solubilidad del $Ba(IO_3)_2$ es muy baja, y esta observación se confirma por el resultado obtenido en el ejemplo 9.3. Además, el ion bario del $Ba(NO_3)_2$ va a suprimir aún más la solubilidad limitada del $Ba(IO_3)_2$. Por lo tanto, es razonable suponer que 0.0200 es grande con respecto a $\frac{1}{2}[IO_3^-]$ a fin de encontrar una respuesta provisional al problema. Por lo tanto, se supone que $\frac{1}{2}[IO_3^-] \ll 0.0200$, así:

$$[Ba^{2+}] = 0.0200 + \tfrac{1}{2}[IO_3^-] \approx 0.0200 \text{ M}$$

La ecuación original se simplifica entonces a:

$$0.0200\,[IO_3^-]^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$[IO_3^-] = \sqrt{1.57 \times 10^{-9}/0.0200} = \sqrt{7.85 \times 10^{-8}} = 2.80 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Es posible suponer que $(0.0200 + \frac{1}{2} \times 2.80 \times 10^{-4}) \approx 0.0200$ provoca un error mínimo dado que el segundo término, que representa a la cantidad de Ba^{2+} proveniente de la disociación del $Ba(IO_3)_2$, es solamente el 0.7% de 0.0200. Usualmente, se considera utilizar un supuesto de este tipo si la discrepancia es menor al 10%.[1] Por último, se tiene que:

$$\text{solubilidad del } Ba(IO_3)_2 = \tfrac{1}{2}[IO_3^-] = \tfrac{1}{2} \times 2.80 \times 10^{-4} = 1.40 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Si se compara este resultado con la solubilidad del yodato de bario en agua pura (ejemplo 9.3), se observa que la presencia de una pequeña concentración de ion común ha disminuido la solubilidad molar del $Ba(IO_3)_2$ por un factor aproximadamente de 5.

EJEMPLO 9.5

Calcule la solubilidad del $Ba(IO_3)_2$ en una disolución preparada al mezclar 200 mL de $Ba(NO_3)_2$ 0.0100 M con 100 mL de $NaIO_3$ 0.100 M.

Solución

Primero, se establece si cualquiera de los dos reactivos está presente en exceso en el equilibrio. Las cantidades que se toman para este cálculo son:

$$\text{núm. de mmol de } Ba^{2+} = 200\text{mL} \times 0.0100 \text{ mmol/mL} = 2.00$$

$$\text{núm. de mmol de } IO_3^- = 100\text{mL} \times 0.0100 \text{ mmol/mL} = 10.0$$

Si la formación de $Ba(IO_3)_2$ es completa,

$$\text{núm. del exceso de } NaIO_3 = 10.0 - 2 \times 2.00 = 6.0$$

[1] Diez por ciento de error es un valor de corte arbitrario; sin embargo, dado que no se consideran los coeficientes de actividad en los cálculos, los cuales comúnmente generan errores de al menos 10%, la elección es razonable. Muchos textos de química y de química analítica sugieren que un 5% de error es apropiado; no obstante, dichas decisiones se deben basar en el objetivo del cálculo. Si se requiere una respuesta exacta, el método de aproximaciones sucesivas presentado en el artículo 9.4 puede ser utilizado. Resolver el problema con ayuda de una hoja de cálculo puede ser conveniente para ejemplos complejos.

Por lo tanto,

$$[IO_3^-] = \frac{6.0 \text{ mmol}}{200 \text{ mL} + 100 \text{ mL}} = \frac{6.0 \text{ mmol}}{300 \text{ mL}} = 0.0200 \text{ M}$$

De igual manera que en el ejemplo 9.3:

$$\text{solubilidad molar de } Ba(IO_3)_2 = [Ba^{2+}]$$

En este caso, sin embargo,

$$[IO_3^-] = 0.0200 + 2[Ba^{2+}]$$

donde $2[Ba^2+]$ representa el yodato que es aportado por el poco soluble $Ba(IO_3)_2$. Se encuentra una respuesta provisional después de establecer el supuesto de que el $[IO_3^-] \approx 0.0200$. Por lo tanto,

$$\text{solubilidad del } Ba(IO_3)_2 = [Ba^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[IO_3^-]^2} = \frac{1.57 \times 10^{-9}}{(0.0200)^2} = 3.93 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Dado que la respuesta provisional está a casi cuatro órdenes de magnitud menos que 0.0200 M, la aproximación se justifica, y la disolución no requiere un mayor refinamiento.

La incertidumbre en $[IO_3^-]$ es de 0.1 partes en 6.0, o 1 parte en 60. Por lo tanto, 0.0200(1/60) = 0.0003, y se redondea a 0.0200 M.

Note que los resultados de los últimos dos ejemplos demuestran que un exceso de iones yodato es más efectivo para disminuir la solubilidad del $Ba(IO_3)_2$ de lo que es el mismo exceso de iones bario.

Un exceso de 0.02 M de Ba^{2+} disminuye la solubilidad del $Ba(IO_3)_2$ por un factor de aproximadamente 5; el mismo exceso de IO_3^- disminuye la solubilidad por un factor de casi 200.

9B.6 El uso de constantes de disociación ácido/base

Cuando un ácido débil o una base débil se disuelven en agua, ocurre una disociación parcial. Por lo tanto, para el ácido nitroso se puede escribir:

$$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^- \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

donde K_a es la **constante de disociación de un ácido débil o constante de acidez** para el ácido nitroso. De forma análoga, la **constante de disociación de una base débil o constante de basicidad** K_b para el amoniaco es:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

Note que la concentración de agua $[H_2O]$ no aparece en el denominador de ninguna de las dos ecuaciones dado que la concentración de agua es tan grande en relación con la concentración de un ácido o una base débiles que la disociación no altera de manera considerable el $[H_2O]$ (véase el artículo 9.2). Igual que en la deducción de la constante del producto iónico del agua, el $[H_2O]$ se incorpora a las constantes de equilibrio K_a y K_b. Las constantes de disociación para algunos ácidos débiles se pueden encontrar en el apéndice 3.

Constantes de disociación para pares ácido/base conjugados

Considere la expresión de la constante de basicidad K_b para el amoniaco y la expresión de la constante de acidez K_a para su base conjugada, el ion amonio:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \quad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \quad K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

Multiplicando la expresión de una de las constantes de equilibrio por la otra, se obtiene:

$$K_aK_b = \frac{\cancel{[NH_3]}[H_3O^+]}{\cancel{[NH_4^+]}} \times \frac{\cancel{[NH_4^+]}[OH^-]}{\cancel{[NH_3]}} = [H_3O^+][OH^-]$$

pero

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

y, por lo tanto,

$$K_w = K_aK_b \tag{9.14}$$

Esta relación es general para todos los pares ácido/base conjugados. Muchas recopilaciones de datos de constantes de equilibrio solo incluyen las constantes de acidez debido a que es muy sencillo calcular las constantes de basicidad utilizando la ecuación 9.14. Por ejemplo, en el apéndice 3 no hay ningún dato para la constante de basicidad del amoniaco (ni para alguna otra base). En su lugar, se puede encontrar la constante de acidez para su ácido conjugado, el ion amonio. Esto es:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3 \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]} = 5.70 \times 10^{-10}$$

y se puede escribir:

Para encontrar la constante de disociación para una base en agua a 25 °C, se busca la constante de disociación para su ácido conjugado y se divide 1.00×10^{-14} entre K_a.

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{5.00 \times 10^{-10}} = 1.75 \times 10^{-5}$$

ARTÍCULO 9.3

Fuerzas relativas de los pares ácido/base conjugados

La ecuación 9.14 confirma la observación en la figura 9.2 que indica que, a medida que un par ácido/base conjugado se hace más débil, su base conjugada se hace más fuerte, y viceversa. Por lo tanto, la base conjugada de un ácido con una constante de disociación de 10^{-2} tendrá una constante de disociación básica de 10^{-12}, y un ácido con una constante de disociación de 10^{-9} tiene una base conjugada con una constante de disociación de 10^{-5}.

EJEMPLO 9.6

¿Cuál es la K_b para el equilibrio de la siguiente expresión?

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

Solución

El apéndice 3 muestra un valor de K_a para el HCN de 6.2×10^{-10}. Por lo tanto,

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}$$

$$K_b = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{6.2 \times 10^{-10}} = 1.61 \times 10^{-5}$$

Concentración del ion hidronio en disoluciones de ácidos débiles

Cuando el ácido débil HA se disuelve en agua, hay dos equilibrios que producen iones hidronio:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

Normalmente, los iones hidronio que se producen a partir de la primera reacción suprimen la disociación del agua a tal grado que la contribución de iones hidronio para el segundo equilibrio es despreciable. Bajo estas circunstancias, se forma un ion H_3O^+ por cada ion A^-. Esto se escribe:

$$[A^-] \approx [H_3O^+] \tag{9.15}$$

Más aún, la suma de las concentraciones molares del ácido débil y de su base conjugada debe ser igual a la concentración analítica del ácido c_{HA} dado que la disolución no tiene ninguna otra fuente de iones A^-. Por lo tanto

$$c_{HA} = [A^-] + [HA] \tag{9.16}$$

En el capítulo 11 se estudiará la ecuación 9.16, la cual se conoce como **ecuación de balance de masas**.

Sustituyendo $[H_3O^+]$ para $[A^-]$ (véase la ecuación 9.15) en la ecuación 9.16 se obtiene:

$$c_{HA} = [H_3O^+] + [HA]$$

y se puede reescribir como

$$[HA] = c_{HA} - [H_3O^+] \tag{9.17}$$

Cuando $[A^-]$ y [HA] se reemplazan por sus términos equivalentes en las ecuaciones 9.15 y 9.17, la expresión de la constante de equilibrio se convierte en:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c_{HA} - [H_3O^+]} \tag{9.18}$$

y se puede reescribir como

$$[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_a c_{HA} = 0 \tag{9.19}$$

La disolución positiva para esta ecuación cuadrática es

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_{HA}}}{2} \tag{9.20}$$

En lugar de utilizar la ecuación 9.20, se puede utilizar la ecuación 9.19 por medio de aproximaciones sucesivas, como se muestra en el artículo 9.4.

La ecuación 9.17 se puede simplificar de manera frecuente al suponer que la disociación no disminuye de manera considerable la concentración molar de HA. Por lo tanto, si $[H_3O+] \ll c_{HA}$, $c_{HA} - [H_3O^+] \approx c_{HA}$, y la ecuación 9.18 puede reducirse a

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c_{HA}} \tag{9.21}$$

y

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a c_{HA}} \tag{9.22}$$

La **tabla 9.4** muestra que la magnitud del error que se introduce al suponer que $[H_3O^+] \ll c_{HA}$ aumenta a medida que la concentración molar del ácido se hace más pequeña y su constante de disociación se hace más grande. Note que el error introducido por la suposición es de 0.5% cuando la relación c_{HA}/K_a es 10^4. El error aumenta a aproximadamente 1.6% cuando la relación es 10^3; a 5% cuando es 10^2, y a casi 17% cuando es 10. La **figura 9.3** ilustra el efecto de manera gráfica. Observe que la concentración del ion hidronio calculada con la aproximación se hace más grande o igual a la concentración del ácido cuando la relación es menor o igual a 1, lo cual claramente es absurdo.

En general, es una buena idea hacer la suposición para simplificar los cálculos y con ello encontrar un valor de prueba para $[H_3O^+]$ que pueda ser comparado con c_{HA} en la ecuación 9.17. Si el valor de prueba altera [HA] por una cantidad menor que el error permitido para el cálculo, se considera que la disolución es satisfactoria. De otra manera, se debe resolver la ecuación cuadrática para encontrar un valor mejor para $[H_3O^+]$. De manera alternativa, se puede utilizar el método de aproximaciones sucesivas (véase el artículo 9.4).

TABLA 9.4

Error introducido al suponer que la concentración de H_3O^+ es pequeña en relación con c_{HA} en la ecuación 9.16

K_a	c_{HA}	$[H_3O^+]$ al utilizar la suposición	$\frac{c_{HA}}{K_a}$	$[H_3O^+]$ al utilizar una ecuación más exacta	Porcentaje de error
1.00×10^{-2}	1.00×10^{-3}	3.16×10^{-3}	10^{-1}	0.92×10^{-3}	244
	1.00×10^{-2}	1.00×10^{-2}	10^{0}	0.62×10^{-2}	61
	1.00×10^{-1}	3.16×10^{-2}	10^{1}	2.70×10^{-2}	17
1.00×10^{-4}	1.00×10^{-4}	1.00×10^{-4}	10^{0}	0.62×10^{-4}	61
	1.00×10^{-3}	3.16×10^{-4}	10^{1}	2.70×10^{-4}	17
	1.00×10^{-2}	1.00×10^{-3}	10^{2}	0.95×10^{-3}	5.3
	1.00×10^{-1}	3.16×10^{-3}	10^{3}	3.11×10^{-3}	1.6
1.00×10^{-6}	1.00×10^{-5}	3.16×10^{-6}	10^{1}	2.70×10^{-6}	17
	1.00×10^{-4}	1.00×10^{-5}	10^{2}	0.95×10^{-5}	5.3
	1.00×10^{-3}	3.16×10^{-5}	10^{3}	3.11×10^{-5}	1.6
	1.00×10^{-2}	1.00×10^{-4}	10^{4}	9.95×10^{-5}	0.5
	1.00×10^{-1}	3.16×10^{-4}	10^{5}	3.16×10^{-4}	0.0

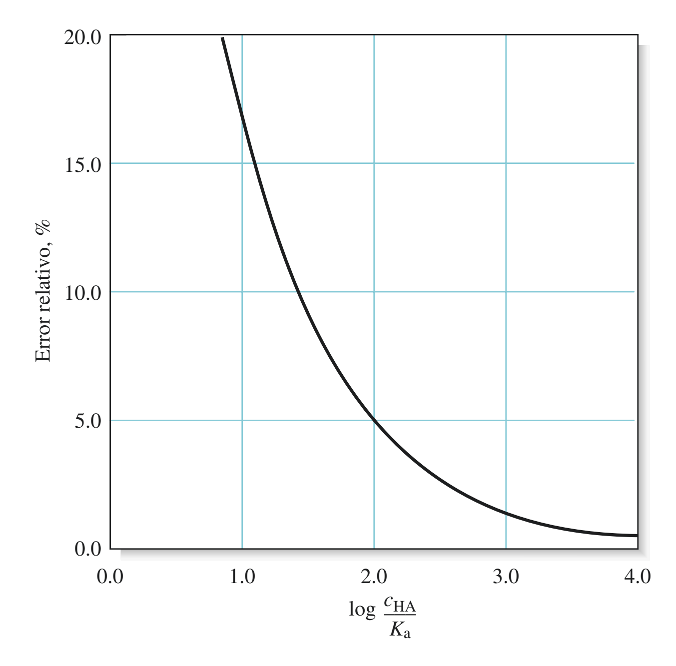


Figura 9.3 Error relativo resultante de suponer que $[H_3O+] \ll c_{HA}$ en la ecuación 9.18.

EJEMPLO 9.7

Calcule la concentración de ion hidronio en ácido nítrico 0.120 M.

Solución

El equilibrio principal es:

$$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-$$

para la cual (véase el apéndice 2):

$$K_a = 7.1 \times 10^{-4} = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

Sustituyendo en las ecuaciones 9.15 y 9.17 se obtiene

$$[NO_2^-] = [H_3O^+]$$
$$[HNO_2] = 0.120 - [H_3O^+]$$

Cuando estas relaciones se introducen en la expresión para K_a se tiene que

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{0.120 - [H_3O^+]} = 7.1 \times 10^{-4}$$

Si ahora se supone que $[H_3O+] \ll 0.120$ se encuentra que

$$\frac{[H_3O^+]^2}{0.120} = 7.1 \times 10^{-4}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{0.120 \times 7.1 \times 10^{-4}} = 9.2 \times 10^{-3}\ M$$

(continúa)

Al examinar el supuesto de que 0.120 – 0.0092 ≈ 0.120, se puede observar que el error es de aproximadamente 8%. El error relativo en $[H_3O^+]$ es de hecho menor, como se puede ver al calcular $\log(c_{HA}/K_a) = 2.2$, lo cual sugiere un error de aproximadamente 4%. Si se necesita una mayor exactitud en el cálculo del error, al resolver la ecuación cuadrática se obtiene que la concentración de iones hidronio es de 8.9×10^{-3} M.

EJEMPLO 9.8

Calcule la concentración de iones hidronio en una disolución que tiene 2.0×10^{-4} M de hidrocloruro de anilina, $C_6H_5NH_3Cl$.

Solución

En disolución acuosa, la disociación de la sal a Cl^- y $C_6H_5NH_3{}^+$ es completa. El ácido débil $C_6H_5NH_3{}^+$ se disocia como se muestra a continuación:

$$C_6H_5NH_3{}^+ + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_2 + H_3O^+ \quad K_a = \frac{[H_3O^+][C_6H_5NH_2]}{[C_6H_5NH_3{}^+]}$$

Si se busca en el apéndice 3, se encuentra que la K_a para el $C_6H_5NH_3{}^+$ es 2.51×10^{-5}. Si se resuelve el problema de manera similar al ejemplo 9.7, se tiene

$$[H_3O^+] = [C_6H_5NH_2]$$

$$[C_6H_5NH_3{}^+] = 2.0 \times 10^{-4} - [H_3O^+]$$

Se supone entonces que $[H_3O^+] \ll 2.0 \times 10^{-4}$, y se sustituye el valor simplificado para $[C_6H_5NH_3{}^+]$ en la expresión de la constante de disociación para obtener (véase la ecuación 9.21):

$$\frac{[H_3O^+]^2}{2.0 \times 10^{-4}} = 2.51 \times 10^{-5}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{5.02 \times 10^{-9}} = 7.09 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

Si se compara 7.09×10^{-5} con 2.0×10^{-4}, se observa que se introdujo un error significativo al asumir que $[H_3O^+] \ll c_{C_6H_5NH_3^+}$ (La figura 9.3 muestra que este error es de aproximadamente 20%.). Por lo tanto, a menos que se necesite un valor aproximado para $[H_3O^+]$, es necesario utilizar una expresión más adecuada (ecuación 9.19).

$$\frac{[H_3O^+]^2}{2.0 \times 10^{-4} - [H_3O^+]} = 2.51 \times 10^{-5}$$

la cual se puede reordenar de la siguiente manera:

$$[H_3O^+]^2 + 2.51 \times 10^{-5}[H_3O^+] - 5.02 \times 10^{-9} = 0$$

$$[H_3O^+] = \frac{-2.51 \times 10^{-5} + \sqrt{(2.54 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 5.02 \times 10^{-9}}}{2}$$

$$= 5.94 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

La ecuación cuadrática también se puede resolver con el método iterativo mostrado en el artículo 9.4.

ARTÍCULO 9.4

El método de aproximaciones sucesivas

Por conveniencia, se va a escribir la ecuación 9.8 de la siguiente manera:

$$x^2 + 2.51 \times 10^{-5}x - 5.02 \times 10^{-9} = 0$$

donde $x = [H_3O^+]$.

Como primer paso, se reordena la ecuación para que tome la forma:

$$x = \sqrt{5.02 \times 10^{-9} - 2.51 \times 10^{-5}x}$$

Se supone entonces que x en el lado derecho de la ecuación es cero y se calcula una disolución provisional: x_1.

$$x_1 = \sqrt{5.02 \times 10^{-9} - 2.51 \times 10^{-5} \times 0} = 7.09 \times 10^{-5}$$

Se sustituye este valor en la ecuación original y se calcula un segundo valor: x_2.

$$x_2 = \sqrt{5.02 \times 10^{-9} - 2.51 \times 10^{-5} \times 7.09 \times 10^{-5}} = 5.69 \times 10^{-5}$$

Al repetir este cálculo se obtiene

$$x_3 = \sqrt{5.02 \times 10^{-9} - 2.51 \times 10^{-5} \times 5.69 \times 10^{-5}} = 5.99 \times 10^{-5}$$

Si se continúa en la misma manera, se encuentra que

$$x_4 = 5.93 \times 10^{-5}$$
$$x_5 = 5.94 \times 10^{-5}$$
$$x_6 = 5.94 \times 10^{-5}$$

Observe que hay tres iteraciones, x_3 es 5.99×10^{-5}, el cual está a 0.8% del valor final de 5.94×10^{-5}.

El método de aproximaciones sucesivas es particularmente útil cuando se deben resolver ecuaciones cúbicas o de potencias superiores.

Como se muestra en el capítulo 5 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry,* 2a. ed.*, las soluciones iterativas se pueden encontrar de manera más sencilla utilizando una hoja de cálculo.

Concentración del ion hidronio de disoluciones de bases débiles

Se pueden adaptar las técnicas descritas en las secciones previas para calcular la concentración del ion hidróxido o del ion hidronio en disoluciones de bases débiles.

El amoniaco acuoso tiene propiedades básicas como resultado de la reacción:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

La especie química predominante en esta disolución es evidentemente el NH_3. Sin embargo, las disoluciones de amoniaco se denominan hidróxido de amonio ya que en algún momento los químicos llegaron a pensar que el NH_4OH era la forma sin disociar de esta base, en lugar del NH_3. La constante de equilibrio para la reacción se escribe:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

EJEMPLO 9.9

Calcule la concentración del ion hidróxido en una disolución de NH_3 0.0750 M.

Solución

El equilibrio predominante es:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Como se mostró en la página 211,

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{5.70 \times 10^{-10}} = 1.75 \times 10^{-5}$$

La ecuación química muestra que

$$[NH_4^+] = [OH^-]$$

Ambos, tanto el NH_4^+ como el NH_3 provienen de la disolución 0.0750 M. Por lo tanto,

$$[NH_4^+] + [NH_3] = c_{NH_3} = 0.0750 \text{ M}$$

Si se sustituye $[OH^-]$ por $[NH_4^+]$ en la segunda de estas ecuaciones y se reordena posteriormente, se encuentra que

$$[NH_3] = 0.0750 - [OH^-]$$

Al sustituir estas cantidades en la constante de disociación, se tiene

$$\frac{[OH^-]^2}{7.50 \times 10^{-2} - [OH^-]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

la cual es análoga a la ecuación 9.17 para los ácidos débiles. Si se supone que $[OH^-] \ll 7.50 \times 10^{-2}$, esta ecuación se simplifica a

$$[OH^-]^2 \approx 7.50 \times 10^{-2} \times 1.75 \times 10^{-5}$$

$$[OH^-] = 1.15 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Comparando el valor calculado para $[OH^-]$ con 7.50×10^{-2}, se puede observar que el error en $[OH^-]$ es menor a 2%. Si es necesario, se puede obtener un mejor valor para $[OH^-]$ resolviendo la ecuación cuadrática.

EJEMPLO 9.10

Calcule la concentración del ion hidróxido en una disolución de hipoclorito de sodio 0.0100 M.

Solución

El equilibrio entre OCl^- y el agua es:

$$OCl^- + H_2O \rightleftharpoons HOCl + OH^-$$

para el cual

$$K_b = \frac{[HOCl][OH^-]}{[OCl^-]}$$

La constante de acidez para el HOCl en el apéndice 3 es 3.0×10^{-8}. Por lo tanto, se reordena la ecuación 9.14 y se escribe

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{3.0 \times 10^{-8}} = 3.33 \times 10^{-7}$$

Procediendo igual que en el ejemplo 9.9, se tiene

$$[OH^-] = [HOCl]$$
$$[OCl^-] + [HOCl] = 0.0100$$
$$[OCl^-] = 0.0100 - [OH^-] \approx 0.0100$$

En este caso se supuso que $[OH^-] \ll 0.0100$. Se sustituye este valor en la expresión de la constante de equilibrio y se calcula:

$$\frac{[OH^-]^2}{0.0100} = 3.33 \times 10^{-7}$$
$$[OH^-] = 5.8 \times 10^{-5}\ M$$

Verifique por su cuenta si el error resultante de esta aproximación es pequeño.



Resumen de hoja de cálculo En los tres primeros ejercicios del capítulo 5 en *Applications de Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, se explora la disolución para los tipos de ecuaciones que se encuentran en los equilibrios químicos. Se desarrolla un método general para resolver ecuaciones cuadráticas y se utiliza para resolver problemas de equilibrio. Posteriormente, se utiliza Excel para encontrar soluciones iterativas por aproximaciones sucesivas. Además, se utiliza Solver de Excel para resolver ecuaciones cuadráticas, cúbicas y cuárticas comunes en los cálculos de equilibrio químico.

9C DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS

Una **disolución amortiguadora** o **disolución reguladora** es aquella que resiste cambios en su pH cuando se diluye o cuando se le añaden ácidos o bases. De manera general, las disoluciones amortiguadoras se preparan a partir de pares ácido/base conjugados, como los pares de ácido acético/acetato de sodio o de cloruro de amonio/amoniaco. Los científicos y técnicos en muchas áreas de la ciencia así como de la industria utilizan disoluciones amortiguadoras para mantener el pH relativamente constante y a niveles predeterminados en una gran cantidad de disoluciones. A lo largo de este libro usted encontrará muchas referencias a este tipo de disoluciones.

Las disoluciones amortiguadoras se utilizan en todos los tipos de aplicaciones químicas siempre que sea indispensable mantener el pH de una disolución a un nivel constante y predeterminado.

9C.1 Cálculo del pH de disoluciones amortiguadoras

Una disolución que contiene un ácido débil, HA, y su base conjugada, A^-, puede ser ácida, neutra o básica dependiendo de la posición de dos equilibrios que compiten entre sí:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \quad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \tag{9.23}$$

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

La aspirina amortiguada contiene sustancias amortiguadoras que evitan la irritación estomacal provocada por la acidez del grupo carboxílico de la aspirina.

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HA \quad K_b = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} = \frac{K_w}{K_a} \tag{9.24}$$

Si el primer equilibrio tiende más hacia la derecha que el segundo, la disolución es ácida. Si el segundo equilibrio es más favorable, la disolución es básica. Estas dos expresiones de la constante de equilibrio muestran que las concentraciones relativas de los iones hidronio e hidróxido dependen no solo de las magnitudes de K_a y K_b, sino también de la relación entre las concentraciones del ácido y su base conjugada.

Para encontrar el pH de una disolución que contiene tanto un ácido, HA, como su base conjugada, NaA, se necesitan expresar las concentraciones de equilibrio de HA y NaA en términos de sus concentraciones analíticas, c_{HA} y c_{NaA}. Si se observan con cuidado los dos equilibrios, se puede observar que la primera reacción disminuye la concentración de HA en una cantidad igual a $[H_3O^+]$, mientras que la segunda aumenta esta concentración por la cantidad de $[OH^-]$. Por lo tanto, la concentración de HA se puede relacionar con su concentración analítica, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$[HA] = c_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-] \tag{9.25}$$

De manera similar, el primer equilibrio va a incrementar la concentración de A^- en una cantidad igual a $[H_3O^+]$, y el segundo va a disminuir su concentración en una cantidad igual a $[OH^-]$. Así, la concentración de equilibrio está dada por una segunda ecuación que se parece mucho a la ecuación 9.25.

$$[A^-] = c_{NaA} + [H_3O^+] - [OH^-] \tag{9.26}$$



Modelo molecular y estructura química de la aspirina. La acción analgésica se produce debido a que la aspirina interfiere en la síntesis de prostaglandinas, que son hormonas involucradas en la transmisión de señales de dolor.

Dada la relación inversa entre $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$, *siempre* es posible eliminar uno u otro de las ecuaciones 9.25 y 9.26. De manera adicional, la *diferencia* entre las concentraciones de $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ es generalmente tan pequeña en relación con las concentraciones molares de ácido y base conjugadas que las ecuaciones 9.25 y 9.26 se simplifican a:

$$[HA] \approx c_{HA} \tag{9.27}$$

$$[A^-] \approx c_{NaA} \tag{9.28}$$

Si se sustituyen las ecuaciones 9.27 y 9.28 en la expresión de la constante de disociación y posteriormente se reordena el resultado, se tiene

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c_{HA}}{c_{NaA}} \tag{9.29}$$

Los supuestos que llevan a las ecuaciones 9.27 y 9.28 no aplican para ácidos o bases que tienen constantes de disociación mayores que 10^{-3} o cuando la concentración molar del ácido o de su base conjugada (o de ambos) es muy pequeña. En estas circunstancias, tanto $[H_3O^+]$ como $[OH^-]$ deben conservarse en las ecuaciones 9.25 y 9.26, dependiendo de la naturaleza ácida o básica de la disolución. En cualquier caso, las ecuaciones 9.27 y 9.28 siempre deben usarse como acercamiento inicial. Posteriormente, se pueden utilizar valores provisionales de $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ para probar dichos supuestos.

Dentro de los límites que establecen los supuestos hechos al derivar la ecuación 9.29, se establece que la concentración del ion hidronio en una disolución que contiene un ácido débil, y su base conjugada depende *únicamente de la relación* de las concentraciones molares de estos dos solutos. Más aún, esta relación es *independiente de la dilución,* dado que la concentración de cada componente cambia de manera proporcional a medida que cambia el volumen de la disolución.

ARTÍCULO 9.5

La ecuación de Henderson-Hasselbalch

La ecuación de Henderson-Hasselbalch, que se utiliza para calcular el pH de las disoluciones amortiguadoras, se puede encontrar de manera común en la bibliografía biológica y en textos bioquímicos. Esta ecuación se obtiene expresando cada término en la ecuación 9.29 como logaritmo negativo y luego invirtiendo la relación de concentraciones para mantener todos los signos positivos:

$$-\log [H_3O^+] = -\log K_a + \log \frac{c_{NaA}}{c_{HA}}$$

Por lo tanto,

$$pH = pK_a + \log \frac{c_{NaA}}{c_{HA}} \qquad (9.30)$$

Si los supuestos que llevan a la ecuación 9.28 no son válidos, los valores de [HA] y $[A^-]$ están dados por las ecuaciones 9.24 y 9.25, respectivamente. Si se obtienen los logaritmos negativos de estas expresiones, se obtienen generalizaciones de las ecuaciones de Henderson-Hasselbalch.

EJEMPLO 9.11

¿Cuál es el pH de una disolución que contiene 0.400 M de ácido fórmico y 1.00 M de formiato de sodio?

Solución

El pH de esta disolución está afectado por la K_w del ácido fórmico y la K_b del ion formiato:

$$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCOO^- \qquad K_a = 1.80 \times 10^{-4}$$

$$HCOO^- + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + OH^- \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a} = 5.56 \times 10^{-11}$$

Ya que la K_a del ácido fórmico es mayor que la K_b del ion formiato por órdenes de magnitud, la disolución es ácida, y K_a determina la concentración de H_3O^+. Podemos así escribir

$$K_a = \frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} = 1.80 \times 10^{-4}$$

$$[HCOO^-] \approx c_{HCOO^-} = 1.00 \text{ M}$$

$$[HCOOH] \approx c_{HCOOH} = 0.400 \text{ M}$$

Al sustituir estas expresiones en la ecuación 9.29 y reordenarlas se tiene que

$$[H_3O^+] = 1.80 \times 10^{-4} \times \frac{0.400}{1.00} = 7.20 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Observe que los supuestos de que $[H_3O^+] \ll c_{HCOOH}$ y que $[H_3O^+] \ll c_{HCOO^-}$ son válidas. Por lo tanto,

$$pH = -\log(7.20 \times 10^{-5}) = 4.14$$

Tal como se muestra en el ejemplo 9.12, las ecuaciones 9.25 y 9.26 también aplican a los sistemas amortiguadores que consisten en una base débil y su ácido conjugado. Más aún, en la mayoría de los casos es posible simplificar estas ecuaciones de tal manera que se puede utilizar la ecuación 9.29.

EJEMPLO 9.12

Calcule el pH de una disolución que tiene 0.200 M de NH_3 y 0.300 M de NH_4Cl.

Solución

En el apéndice 3 se puede encontrar que la constante de acidez K_a para el NH_4^+ es 5.70×10^{-10}.

Los equilibrios que se deben considerar son:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \qquad K_a = 5.70 \times 10^{-10}$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{5.70 \times 10^{-10}} = 1.75 \times 10^{-5}$$

Utilizando los argumentos que llevaron a las ecuaciones 9.25 y 9.26, se encuentra

$$[NH_4^+] = c_{NH_4Cl} + [OH^-] - [H_3O^+] \approx c_{NH_4Cl} + [OH^-]$$

$$[NH_3] = c_{NH_3} + [H_3O^+] - [OH^-] \approx c_{NH_3} - [OH^-]$$

Dado que K_b es mayor que K_a por muchos órdenes de magnitud, se supone que la disolución es básica y que $[OH^-]$ es mucho más grande que $[H_3O^+]$. Por lo tanto, se ha despreciado la concentración de H_3O^+ en estas aproximaciones.

Se supone también que $[OH^-]$ es mucho más pequeño que c_{NH_4Cl} y c_{NH_3} de tal manera que

$$[NH_4^+] \approx c_{NH_4Cl} = 0.300 \text{ M}$$

$$[NH_3] \approx c_{NH_3} = 0.200 \text{ M}$$

Se sustituyen después estas expresiones en la constante de acidez para NH_4^+, y se obtiene una relación similar a la de la ecuación 9.29, que es

$$[H_3O^+] = \frac{K_a \times [NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{5.70 \times 10^{-10} \times c_{NH_4Cl}}{c_{NH_3}}$$

$$= \frac{5.70 \times 10^{-10} \times 0.300}{0.200} = 8.55 \times 10^{-10} \text{ M}$$

Para verificar la validez de estas aproximaciones, se calcula $[OH^-]$. Por lo tanto,

$$[OH^-] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{8.55 \times 10^{-10}} = 1.17 \times 10^{-5} \text{ M}$$

la cual es mucho más pequeña que c_{NH_4Cl} y c_{NH_3}. Finalmente, se escribe:

$$pH = -\log(8.55 \times 10^{-10}) = 9.07$$

9C.2 Propiedades de las disoluciones amortiguadoras

En esta sección se va a demostrar la resistencia de las disoluciones amortiguadoras a los cambios en el pH provocados por dilución o por adición tanto de ácidos como de bases fuertes.

El efecto de la dilución

El pH de una disolución amortiguadora permanece independiente de la dilución hasta que las concentraciones de las especies que contiene han disminuido al punto donde la aproximación que se empleó para llegar a las ecuaciones 9.27 y 9.28 se hace inválida. La **figura 9.4** contrasta el comportamiento de disoluciones amortiguadas y no amortiguadas ante la dilución. Para cada una, la concentración inicial de soluto es 1.00 M. La resistencia de una disolución amortiguada a los cambios de pH durante la dilución se muestra claramente.

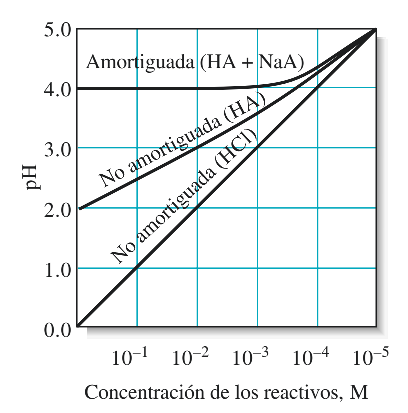


Figura 9.4 Efecto de la dilución en el pH de disoluciones amortiguadas y no amortiguadas. La constante de disociación para el HA es 1.00×10^{-4}. Las concentraciones iniciales de soluto son de 1.00 M.

Efecto de la adición de ácidos y bases

El ejemplo 9.13 presenta una segunda propiedad de las disoluciones amortiguadoras: su resistencia a cambios de pH después de la adición de pequeñas cantidades de ácidos y bases fuertes.

> Las disoluciones amortiguadoras no mantienen el pH a un valor absolutamente constante, pero los cambios en el pH son relativamente pequeños cuando se añaden pequeñas cantidades de ácidos y bases.

EJEMPLO 9.13

Calcule el cambio en el pH que ocurre cuando una porción de 100 mL de *a)* NaOH 0.0500 M y *b)* HCl 0.0500 M se añaden a 400 mL de la disolución amortiguadora que se describió en el ejemplo 9.12.

Solución

a) Añadir NaOH convierte una parte del NH_4^+ en la disolución amortiguadora en NH_3:

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$$

Las concentraciones analíticas de NH_3 y NH_4Cl se hacen

$$c_{NH_3} = \frac{400 \times 0.200 + 100 \times 0.0500}{500} = \frac{85.0}{500} = 0.170 \text{ M}$$

$$c_{NH_4Cl} = \frac{400 \times 0.300 - 100 \times 0.0500}{500} = \frac{115}{500} = 0.230 \text{ M}$$

Cuando se sustituyen estos valores en la expresión de la constante de acidez para el NH_4^+ se obtiene:

$$[H_3O^+] = 5.70 \times 10^{-10} \times \frac{0.230}{0.170} = 7.71 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$pH = -\log 7.71 \times 10^{-10} = 9.11$$

y el cambio de pH es:

$$\Delta pH = 9.11 - 9.07 = 0.04$$

b) Añadir HCl convierte parte del NH_3 en NH_4^+. Por lo tanto,

$$NH_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$$

$$c_{NH_3} = \frac{400 \times 0.200 - 100 \times 0.0500}{500} = \frac{75}{500} = 0.150 \text{ M}$$

$$c_{NH_4^+} = \frac{400 \times 0.300 + 100 \times 0.0500}{500} = \frac{125}{500} = 0.250 \text{ M}$$

$$[H_3O^+] = 5.70 \times 10^{-10} \times \frac{0.250}{0.150} = 9.50 \times 10^{-10}$$

$$pH = -\log 9.50 \times 10^{-10} = 9.02$$

$$\Delta pH = 9.02 - 9.07 = -0.05$$

Es interesante hacer una comparación entre el comportamiento de una disolución no amortiguada de pH 9.07 con la disolución amortiguadora del ejemplo 9.13. Se puede observar que al añadir la misma cantidad de base a la disolución no amortiguada hay un aumento en el pH a 12.00: un aumento de 2.93 unidades. Añadir ácido provocaría una disminución en el pH de poco más de 7 unidades.

La composición de las disoluciones amortiguadoras como función del pH: valores alfa

Se puede visualizar la composición de las disoluciones amortiguadoras al graficar las concentraciones en equilibrio *relativas* de los dos componentes de un conjugado ácido/base como función del pH de la disolución. Estas concentraciones relativas son llamadas **valores alfa**. Por ejemplo, si se deja que c_T sea la suma de las concentraciones analíticas del ácido acético y el acetato de sodio en una disolución amortiguadora común, se puede escribir:

$$c_T = c_{HOAc} + c_{NaOAc} \tag{9.31}$$

Se define entonces α_0, la fracción del total de la concentración de ácido que no se disocia, como

$$\alpha_0 = \frac{[HOAc]}{c_T} \tag{9.32}$$

y α_1, la fracción que se disocia, como:

$$\alpha_1 = \frac{[OAc^-]}{c_T} \tag{9.33}$$

Los valores alfa son relaciones sin unidades cuya suma debe ser igual a la unidad, esto es:

$$\alpha_0 + \alpha_1 = 1$$

Los valores alfa no dependen de c_T.

Los valores alfa dependen *únicamente* de $[H_3O+]$ y de K_a y son independientes de c_T. Para derivar las expresiones para α_0, se reordena la expresión de la constante de disociación a

$$[OAc^-] = \frac{K_a[HOAc]}{[H_3O^+]} \tag{9.34}$$

La concentración total de ácido acético, c_T, puede estar en la forma de HOAc o de OAc^-. Por lo tanto,

$$c_T = [HOAc] + [OAc^-] \tag{9.35}$$

Al sustituir la ecuación 9.34 en la ecuación 9.35 se obtiene

$$c_T = [HOAc] + \frac{K_a[HOAc]}{[H_3O^+]} = [HOAc]\left(\frac{[H_3O^+] + K_a}{[H_3O^+]}\right)$$

Cuando se reordena esta ecuación se obtiene

$$\frac{[HOAc]}{c_T} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a}$$

De acuerdo con la ecuación 9.32, $[HOAc]/c_T = \alpha_0$, por lo tanto:

$$\alpha_0 = \frac{[HOAc]}{c_T} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a} \tag{9.36}$$

Para derivar una expresión similar para α_1, se reordena la expresión de la constante de disociación a:

$$[HOAc] = \frac{[H_3O^+][OAc^-]}{K_a}$$

y se sustituye en la ecuación 9.36

$$c_T = \frac{[H_3O^+][OAc^-]}{K_a} + [OAc^-] = [OAc^-]\left(\frac{[H_3O^+] + K_a}{K_a}\right)$$

Al reordenar esta expresión se obtiene α_1 tal como está definida en la ecuación 9.33.

$$\alpha_1 = \frac{[OAc^-]}{c_T} = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a} \tag{9.37}$$

Observe que el denominador es el mismo en las ecuaciones 9.36 y 9.37.

La **figura 9.5** ilustra la manera en la que α_0 y α_1 varían en función del pH. Los datos para estos gráficos se calcularon a partir de las ecuaciones 9.36 y 9.37.

Se puede ver que las dos curvas cruzan en el punto donde pH = pK_{HOAC} = 4.74. En este punto, las concentraciones de ácido acético y de ion acetato son iguales, y ambas fracciones de la concentración analítica total son iguales a un medio.

Capacidad amortiguadora

La figura 9.4 y el ejemplo 9.13 demuestran que una disolución que contiene un par ácido/base conjugado poseen una marcada resistencia a los cambios en el pH. Por ejemplo, el pH de una porción de 400 mL de una disolución amortiguadora preparada al diluir 10 veces la disolución descrita en el ejemplo 9.13 cambiaría entre 0.4 y 0.5 unidades cuando se trata con 100 mL de hidróxido de sodio o 0.0500 M de ácido clorhídrico. En el ejemplo 9.13 se muestra que el cambio es solo de entre 0.04 y 0.05 unidades para la disolución amortiguadora concentrada.

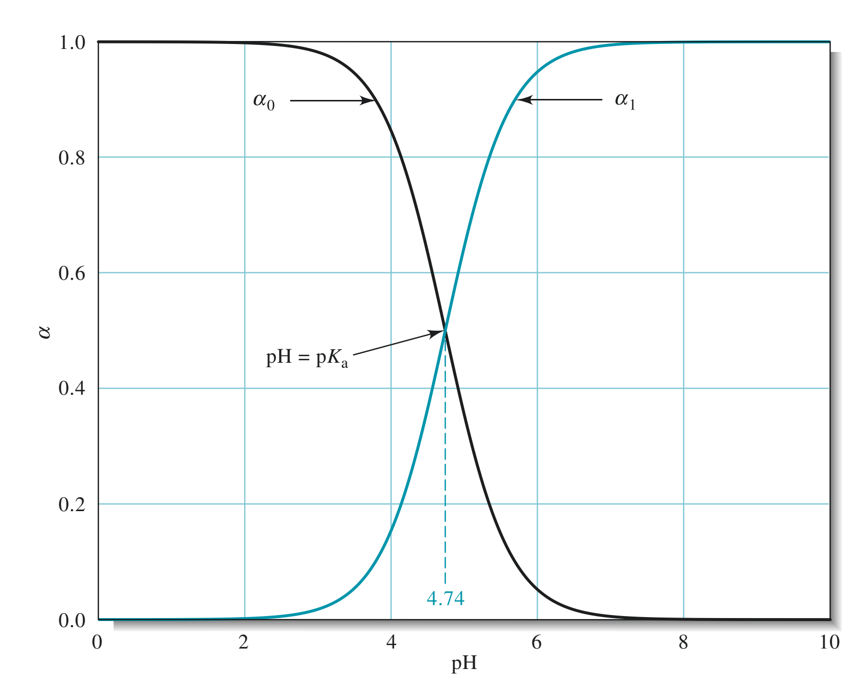


Figura 9.5 Variación de α con el pH. Note que la mayor parte de la transición entre α_0 y α_1 ocurre a ±1 unidades de pH del punto donde se cruzan las dos curvas. El punto donde se cruzan las dos curvas $\alpha_0 = \alpha_1 = 0.5$ ocurre cuando el pH = pK_{HOAC} = 4.74.

La **capacidad amortiguadora** de una disolución amortiguadora es el número de moles de ácido fuerte o de base fuerte que pueden ser absorbidos por 1 L de disolución amortiguadora sin cambiar el pH por más de 1.

La **capacidad amortiguadora**, β, de una disolución se define como el número de moles de ácido fuerte o de base fuerte que provocan que 1.00 L de la disolución amortiguadora muestren un cambio de 1.00 unidad de pH. Matemáticamente, la capacidad amortiguadora está dada por

$$\beta = \frac{dc_b}{dpH} = -\frac{dc_a}{dpH}$$

donde dc_b es el número de moles por litro de base fuerte y dc_a es el número de moles por litro de ácido fuerte añadidos a la disolución amortiguadora. Dado que la adición de un ácido fuerte a una disolución amortiguadora provoca que el pH disminuya, la relación dc_a/dpH es negativa, y *la capacidad amortiguadora siempre es positiva.*

La capacidad amortiguadora no depende únicamente de la concentración total de los dos componentes de la disolución amortiguadora, sino también de la relación entre sus concentraciones. Como se muestra en la **figura 9.6**, la capacidad amortiguadora disminuye rápidamente a medida que la relación entre las concentraciones de ácido y base conjugada se hace mayor o menor que 1 (el logaritmo de la relación aumenta o disminuye por arriba o por debajo del cero). Por esta razón, el pK_a del ácido elegido para una aplicación específica debe estar a ± 1 unidades del valor de pH deseado para que la disolución tenga una capacidad amortiguadora razonable.

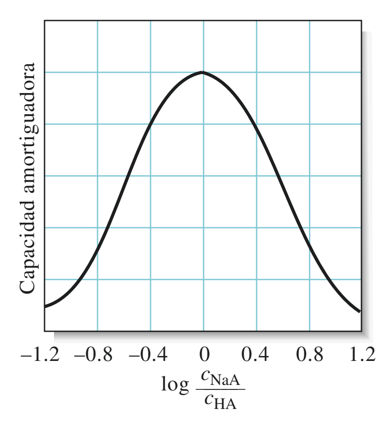


Figura 9.6 Capacidad amortiguadora como función del logaritmo de la relación c_{NaA}/c_{HA}. La capacidad amortiguadora máxima ocurre cuando las concentraciones de ácido y base conjugada son iguales, esto es, cuando $\alpha_0 = \alpha_1 = 0.5$.

Preparación de disoluciones amortiguadoras

En principio, una disolución amortiguadora de cualquier valor de pH se puede preparar al combinar cantidades cuidadosamente calculadas de un par ácido/base conjugado apropiado. Sin embargo, en la práctica los valores de pH de disoluciones amortiguadoras preparadas utilizando técnicas formuladas a partir de datos teóricos difieren de los valores predichos debido a las incertidumbres en los valores numéricos de muchas constantes de disociación y debido también a las simplificaciones utilizadas en los cálculos. Por estas discrepancias, a nivel práctico se preparan disoluciones amortiguadoras haciendo una disolución cuyo pH se aproxime al valor de pH deseado (véase el ejemplo 9.14) y después se ajusta el pH de la disolución añadiendo un ácido fuerte o una base fuerte hasta que el medidor de pH indique el valor de pH deseado. De manera alternativa, un gran número de técnicas empíricas para preparar disoluciones amortiguadoras de pH conocido están disponibles en manuales químicos y en estudios de referencia.[2]

EJEMPLO 9.4

Describa cómo se podrían preparar aproximadamente 500 mL de una disolución amortiguadora con pH de 4.5 a partir de ácido acético 1 M (HOAc) y acetato de sodio (NaOAc).

Solución

Es razonable suponer que los cambios de volumen al añadir el acetato de sodio sólido a la disolución de ácido acético son muy pequeños. Se calcula posteriormente la masa de NaOAc que se añadirá a 500.0 mL de HOAC 1.0 M. La concentración de H_3O^+ debe ser:

$$[H_3O^+] = 10^{-4.5} = 3.16 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][OAc^-]}{[HOAc]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$\frac{[OAc^-]}{[HOAc]} = \frac{1.75 \times 10^{-5}}{[H_3O^+]} = \frac{1.75 \times 10^{-5}}{3.16 \times 10^{-5}} = 0.5534$$

[2]Véase, por ejemplo, J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Nueva York: McGraw-Hill, 1995, pp.14-29 y 14-34.

La concentración de acetato debe ser:

$$[\text{OAc}^-] = 0.5534 \times 1.0 \text{ M} = 0.5534 \text{ M}$$

La masa de NaOAc que se necesita es entonces

$$\text{masa de NaOAc} = \frac{0.5534 \cancel{\text{mol NaOAc}}}{\cancel{\text{L}}} \times 0.500 \cancel{\text{L}} \times \frac{82.034 \text{ g NaOAc}}{\cancel{\text{mol NaOAc}}}$$

$$= 22.7 \text{ g NaOAc}$$

Después de disolver esta cantidad de NaOAc en la disolución de ácido acético, se debe verificar el pH de la disolución con ayuda de un medidor de pH y, de ser necesario, ajustar dicho pH añadiendo pequeñas cantidades de ácido o base.

Las disoluciones amortiguadoras son de gran importancia para los estudios biológicos y bioquímicos en los cuales se debe mantener una concentración baja, pero constante, de iones hidronio (10^{-6} a 10^{-10} M) a lo largo de los experimentos. Las casas proveedoras de disoluciones químicas y biológicas tienen una variedad de disoluciones amortiguadoras disponibles.

ARTÍCULO 9.6

Lluvia ácida y capacidad amortiguadora de los lagos

La lluvia ácida ha provocado una gran controversia en las últimas décadas. La lluvia ácida se forma cuando los óxidos gaseosos de nitrógeno y azufre se disuelven en pequeñas gotas de agua en el aire. Estos gases se forman a altas temperaturas dentro de plantas de energía, automóviles y otras fuentes de combustión. Los productos de combustión pasan a la atmósfera, donde reaccionan con agua para formar ácido nítrico y ácido sulfúrico, como se muestra en las siguientes ecuaciones:

$$4NO_2(g) + 2H_2O(l) + O_2(g) \rightarrow 4HNO_3(ac)$$

$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(ac)$$

Con el tiempo, estas gotas se juntan con otras gotas para producir lluvia ácida. Los efectos profundos de la lluvia ácida han recibido mucha publicidad. Los edificios y monumentos de piedra se disuelven literalmente a medida que la lluvia ácida fluye sobre sus superficies. Los bosques están muriendo en algunas regiones del planeta. Para ejemplificar los efectos de la lluvia ácida sobre la vida acuática, considere los cambios de pH que han ocurrido en los lagos del área de las montañas Adirondack en Nueva York, ilustrados en las gráficas de barras de la **figura 9A.1**. Estas gráficas muestran la distribución de pH en estos lagos, los cuales fueron estudiados primero en 1930 y posteriormente en 1975.[3] El cambio en el pH de los lagos a lo largo de un periodo de cuarenta años es drástico. El pH promedio de los lagos cambió de 6.4 a 5.1, lo cual representa un cambio de 20 veces en la concentración de ion hidronio. Estos cambios en el pH de los lagos han tenido un efecto profundo en la vida acuática, tal como mostró un estudio sobre la población de peces en los lagos de la misma área.[4] En la gráfica de la **figura 9A.2**, el número de lagos se grafica como función del pH. Las barras más oscuras representan los lagos que contienen peces, y los lagos que ya no tienen peces se muestran en un color más claro. Hay una correlación distinta entre los cambios de pH en los lagos y la disminución en la población de peces.

(continúa)

[3]R. F. Wright y E. T. Gjessing, *Ambio*, **1976**, *5*, 219.
[4]C. L. Schofield, *Ambio*, **1976**, 5, 228.

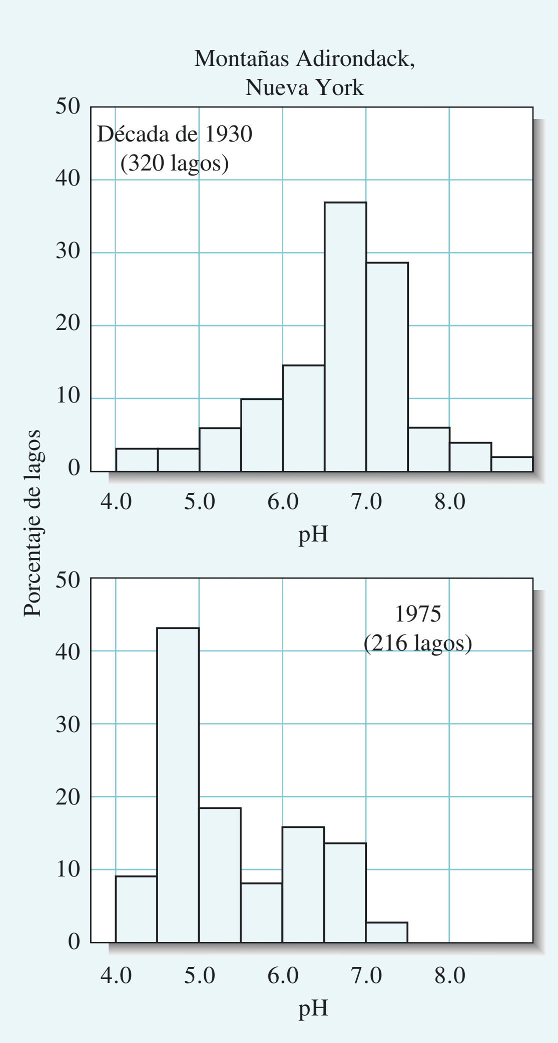


Figura 9A.1 Cambios en el pH de lagos entre 1930 y 1975.

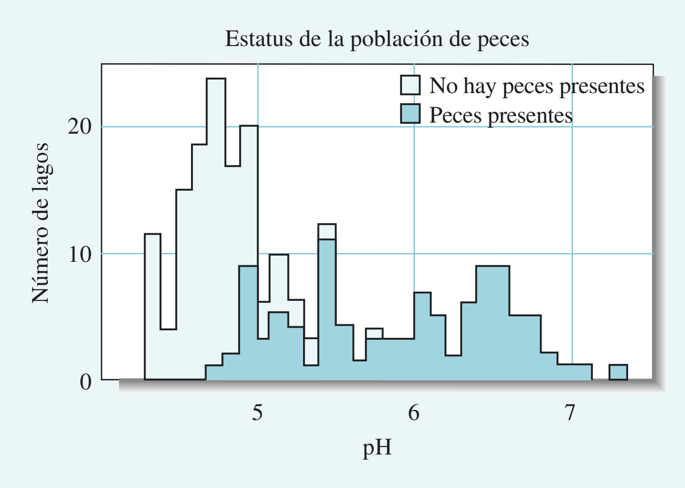


Figura 9A.2 Efecto del pH de los lagos en la población de peces.

Muchos factores contribuyen a los cambios de pH en el agua subterránea y en los lagos de una determinada área geográfica. Estos incluyen los patrones del viento y clima, los tipos de suelo, las fuentes de agua, la naturaleza del terreno, las características de la vida vegetal, la actividad humana y las características geológicas. La susceptibilidad del agua natural a acidificarse está condicionada en gran medida por su capacidad amortiguadora, y la disolución amortiguadora principal del agua natural es una mezcla del ion bicarbonato y de ácido carbónico. Recuerde que la capacidad amortiguadora de una disolución es proporcional a la concentración del agente amortiguador, por lo que, a medida que la concentración de bicarbonato disuelto es mayor, la capacidad del agua para neutralizar el ácido de la lluvia ácida aumenta. La fuente más importante de ion bicarbonato en el agua natural es la piedra caliza o el carbonato de calcio, que reacciona con el ion hidronio, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$CaCO_3(s) + H_3O^+\,(ac) \rightleftharpoons HCO_3^-\,(ac) + H_2O(l)$$

Las áreas geográficas ricas en piedra caliza tienen lagos en los cuales las concentraciones de bicarbonato disuelto son relativamente altas, por lo que son poco susceptibles a la acidificación. El granito, la arenisca, la lutita y otras rocas que no contienen carbonato de calcio o que contienen pequeñas cantidades de él están asociados a lagos que son muy susceptibles a la acidificación.

El mapa de los Estados Unidos mostrado en la **figura 9A.3** ilustra la correlación que existe entre la ausencia de piedra caliza y la acidificación del agua en el subsuelo.[5] Las áreas que contienen poca piedra caliza están sombreadas, mientras que las áreas ricas en piedra caliza se indican en blanco. En el mapa se observa también una serie de curvas que indican valores de pH iguales para el agua del subsuelo durante el periodo de 1978-1979. Las montañas Adirondack se localizan al noreste de Nueva York, contienen poca piedra caliza y muestran valores de pH en el intervalo de 4.2 a 4.4. La baja capacidad amortiguadora

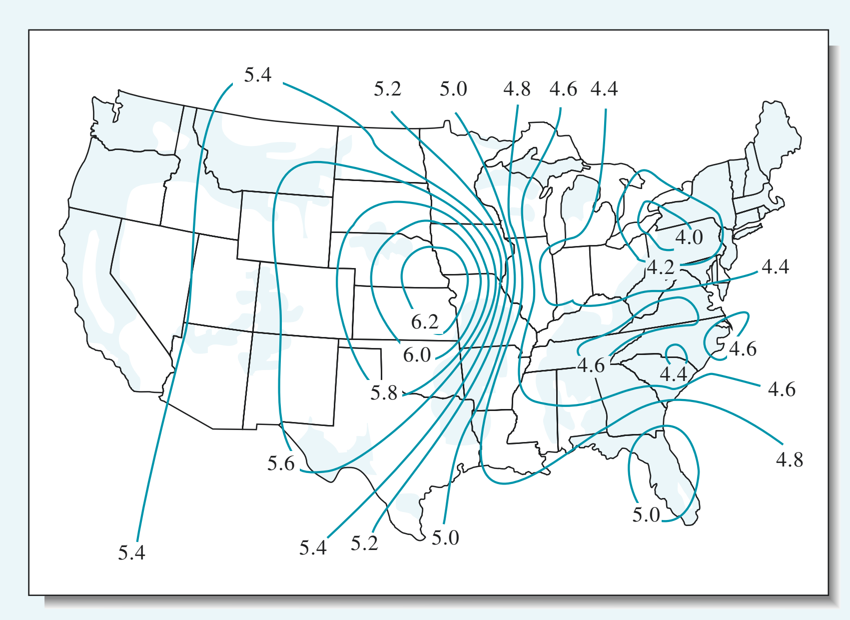


Figura 9A.3 Efecto de la presencia de piedra caliza en el pH de los lagos en los Estados Unidos. Las áreas sombreadas contienen poca piedra caliza

(continúa)

[5] J. Root *et al.* Citado en *The effects of Air Pollution and Acid Rain on Fish, Wildlife, and Their Habitats-Introduction.* U.S. Fish and Wildlife Service, Biological Services Program, Eastern Energy and Land Use Team, U.S. Government Publication FWS/OBS-80/40.3, 1982 M.A. Peterson, ed., p.63.

de los lagos en esta región combinada con el bajo pH de la lluvia parecen haber provocado la disminución en las poblaciones de peces. Correlaciones similares entre la lluvia ácida, la capacidad amortiguadora de los lagos y la disminución de vida salvaje ocurren en todo el mundo industrializado.

Aunque algunas fuentes naturales, como los volcanes, son capaces de producir trióxido de azufre y descargas eléctricas en la atmósfera que generan dióxido de nitrógeno, grandes cantidades de estos compuestos provienen de la quema de carbón rico en azufre y de las emisiones de los automóviles. Para minimizar las emisiones de estos contaminantes, algunos estados han impuesto leyes estrictas que regulan a los automóviles que se venden y que circulan en su territorio. Algunos estados exigen la instalación de depuradores para remover los óxidos de azufre de las fábricas en las que se quema carbón. Para minimizar los efectos de la lluvia ácida en los lagos, se deposita piedra caliza pulverizada en sus superficies lo que incrementa la capacidad amortiguadora del agua. Las soluciones a estos problemas requieren grandes inversiones de tiempo, energía y dinero. En ocasiones hay que tomar decisiones económicas difíciles para preservar la calidad del ambiente y revertir las tendencias que han operado por muchas décadas.

Las Enmiendas al Acta de Aire Limpio de 1990 proporcionaron nuevas maneras de regular el dióxido de azufre. El Congreso [estadounidense] impuso límites de emisión específicos a los operadores de plantas de energía, como se muestra en la **figura 9A.4**, pero no se propusieron métodos específicos para cumplir con dichos estándares. Además, el Congreso estableció un sistema de intercambio de emisiones por medio del cual las plantas de energía pueden comprar, vender e intercambiar derechos para contaminar. Aunque los análisis científicos y económicos detallados sobre los efectos de las medidas propuestas por el congreso todavía se están llevando a cabo, es claro por los resultados que se han observado hasta ahora que las Enmiendas al Acta de Aire Limpio han tenido un profundo efecto positivo en las causas y efectos de la lluvia ácida.[6]

La figura 9A.4 muestra que las emisiones de dióxido de azufre han disminuido de manera drástica desde 1990 y que están debajo de las predicciones de la [Dependencia para

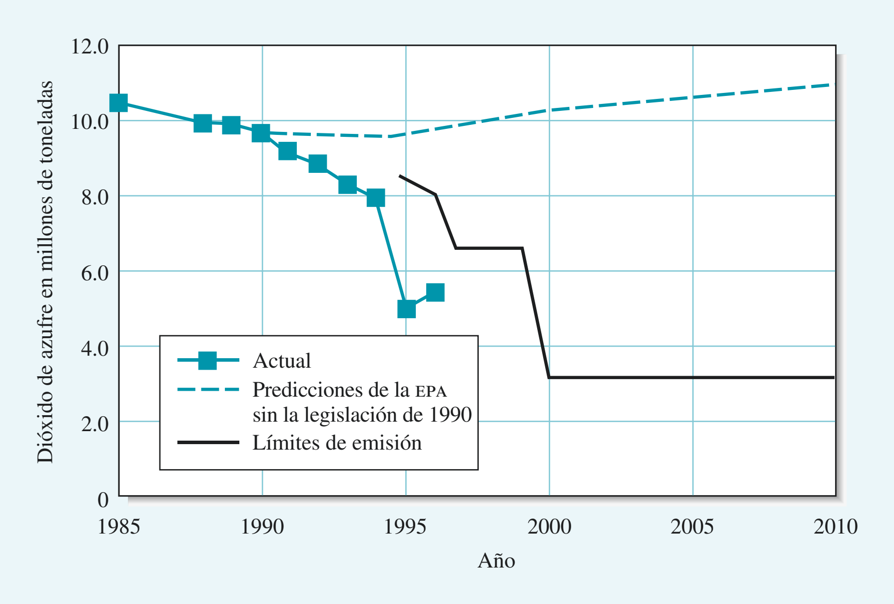


Figura 9A.4 Las emisiones de dióxido de azufre de plantas seleccionadas en los Estados Unidos han disminuido por debajo de los niveles establecidos por ley. (R. A. Kerr, *Science*, **1998**, *282*, 1024. Copyright 1998 American association of the Advancement of Science. Reimpreso con permiso de la AAAS.)

[6]R. A. Kerr, *Science*, **1998**, *282*(5391), 1024, DOI: 10.1126/science.282.5391.1024.

la Protección Ambiental de Estados Unidos] EPA y dentro de los límites establecidos por el Congreso.

Los efectos de estas medidas en la lluvia ácida están ilustrados en el mapa de la **figura 9A.5**, el cual muestra el cambio en el porcentaje de acidez de varias regiones del este de los Estados unidos entre 1983 y 1994. La mejoría significativa en la lluvia ácida que se muestra en el mapa ha sido atribuida tentativamente a la flexibilidad de los estatutos regulatorios impuestos en 1990. Otro resultado sorprendente de estos estatutos es que su implementación ha sido aparentemente menos costosa de lo que se proyectó en principio. Las estimaciones originales del costo que tendría cumplir con los estándares de emisión eran tan grandes como 10 mil millones de dólares al año; sin embargo, un estudio reciente mostró que el costo actual podría ser tan bajo como mil millones de dólares al año.[7]

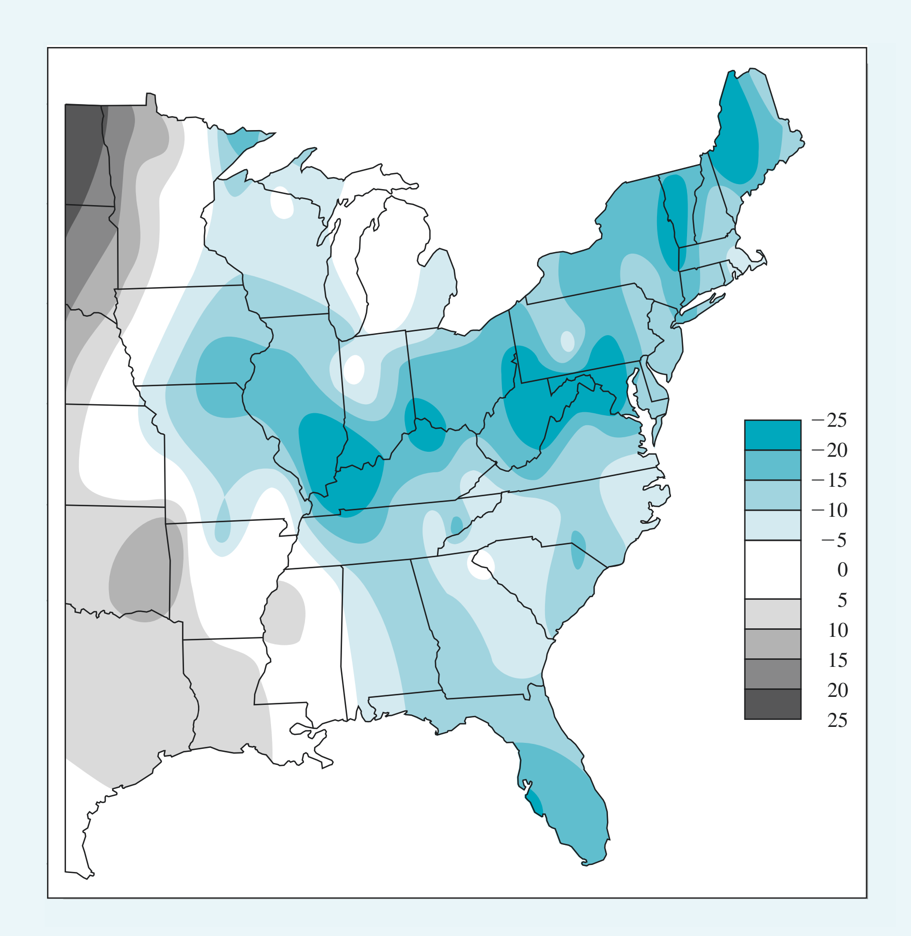


Figura 9A.5 La precipitación sobre la mayoría de los estados al este de los Estados Unidos se ha vuelto menos ácida, como se muestra en el porcentaje de cambio de 1983 a 1994. (R. A. Kerr, *Science*, **1998**, *282*, 1024. Copyright 1998 American Association of the Advancement of Science. Reimpreso con permiso de la AAAS.)

[7]C. C. Park, *Acid Rain*, Nueva York: Methuen, 1987.



Utilice un buscador para encontrar el sitio web de la Agencia de Protección Ambiental Sueca. Lleve a cabo una búsqueda en este sitio utilizando las palabras clave *acidification* (acidificación) y *liming* (tratamiento del cieno). Encuentre la página web que aborda estos temas, lea el artículo y responda las siguientes preguntas. De acuerdo con el artículo, ¿cuál es la fuente de la mayoría de la contaminación por lluvia ácida en Suecia? De manera general, ¿cuánto ha cambiado el pH del suelo en Suecia en las últimas décadas? ¿Qué es el cieno? Encuentre el enlace al artículo que está en sueco sobre las emisiones de dióxido de azufre. Utilice la herramienta de traducción de Google para traducir el artículo. ¿Cuánto dióxido de azufre fue emitido en Suecia durante 1990? ¿Cuánto durante 2009? ¿Cómo se logró la mejoría?

Busque en la página de *Scientific American* (www.sciam.com) las palabras "acid rain" (lluvia ácida). Uno de los resultados debe ser un artículo breve del 2010 llamado "Sour Showers" (Llovizna amarga). El artículo sugiere que la lluvia ácida podría estar regresando. ¿Cuál es la causa de este regreso? ¿Qué medidas se sugieren para reducir este nuevo incremento en la lluvia ácida?

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

9.1 De manera breve describa o defina y dé un ejemplo de
- **a)* un electrolito débil.
- *b)* un ácido de Brønsted-Lowry.
- **c)* el ácido conjugado de una base de Brønsted-Lowry.
- *d)* neutralización, en términos del concepto de Brønsted-Lowry.
- **e)* un disolvente anfótero.
- *f)* un *zwitterión*.
- **g)* autoprotólisis.
- *h)* un ácido fuerte.
- **i)* el principio de Le Châtelier.
- *j)* el efecto del ion común.

9.2 De manera breve describa y dé un ejemplo de
- **a)* un soluto anfótero.
- *b)* un disolvente diferenciador.
- **c)* un disolvente nivelador.
- *d)* el efecto de acción de masas.

***9.3** De manera breve explique por qué no hay un término para el agua o para un sólido puro en la expresión de la constante de equilibrio, aun cuando uno (o los dos) aparezcan en la ecuación iónica neta balanceada para el equilibrio.

9.4 Identifique el ácido en la izquierda y su base conjugada en la derecha de las siguientes ecuaciones:
- **a)* $HOCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OCl$
- *b)* $HONH_2 + H_2O \rightleftharpoons HONH_3^+ + OH^-$
- **c)* $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$
- *d)* $2HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3 + CO_3^{2-}$
- **e)* $PO_4^{3-} + H_2PO_4^- \rightleftharpoons 2HPO_4^{2-}$

9.5 Identifique la base en la izquierda y su ácido conjugado en la derecha de las ecuaciones del problema 9.4.

9.6 Escriba las expresiones para la autoprotólisis de:
- **a)* H_2O.
- *b)* CH_3COOH.
- **c)* CH_3NH_2
- *d)* CH_3OH.

9.7 Escriba las expresiones de la constante de equilibrio y obtenga valores numéricos para cada constante en:
- **a)* La disociación básica de la anilina, $C_6H_5NH_2$.
- *b)* La disociación ácida del ácido hipocloroso, HClO.
- **c)* La disociación ácida del cloruro de metil amonio, CH_3NH_3Cl.
- *d)* La disociación básica de $NaNO_2$.
- **e)* La disociación de H_3AsO_3 a H_3O^+ y AsO_3^{3-}.
- *f)* La reacción de $C_2O_4^{2-}$ con H_2O para producir $H_2C_2O_4$ y OH^-.

9.8 Genere las expresiones del producto de solubilidad para
- **a)* CuBr.
- **b)* HgClI.
- **c)* $PbCl_2$.
- *d)* $La(IO_3)_3$.
- *e)* Ag_3AsO_4.

9.9 Exprese la constante del producto de solubilidad para cada sustancia en el problema 9.8 en términos de su solubilidad molar *S*.

9.10 Calcule las constantes del producto de solubilidad para cada una de las siguientes sustancias, tomando en cuenta que las concentraciones molares de sus disoluciones saturadas son las indicadas:
- *a)* AgSeCN (2.0×10^{-8} M; los productos son Ag^+ y $SeCN^-$).
- **b)* $RaSO_4$ (6.6×10^{-6} M)
- *c)* $Pb(BrO_3)_2$ (1.7×10^{-1} M)
- **d)* $Ce(IO_3)_3$ (1.9×10^{-3} M)

9.11 Calcule la solubilidad de los solutos en el problema 9.10 para disoluciones en las que la concentración del catión es de 0.030 M.

9.12 Calcule la solubilidad de los solutos en el problema 9.10 para disoluciones en las cuales la concentración del anión es de 0.030 M.

***9.13** ¿Qué concentración de CrO_4^{2-} se requiere para:

a) iniciar la precipitación de Ag_2CrO_4 de una disolución que tiene 4.13×10^{-3} M de Ag^+?

b) se disminuye la concentración de Ag^+ en la disolución a 9.00×10^{-7} M?

9.14 ¿Qué concentración de hidróxido se requiere para:

a) iniciar la precipitación de Al^{3+} a partir de una disolución de $Al_2(SO_4)_3$ 4.60×10^{-2} M?

b) disminuir la concentración de Al^{3+} en la disolución anterior a 3.50×10^{-7} M?

***9.15** La constante del producto de solubilidad para el $Ce(IO_3)_3$ es 3.2×10^{-10}. ¿Cuál es la concentración de Ce^{3+} en una disolución preparada al mezclar 50.00 mL de Ce^{3+} 0.0450 M con 50.00 mL de:

a) agua?

b) IO_3^- 0.0450 M?

c) IO_3^- 0.250 M?

d) IO_3^- 0.0500 M?

9.16 La constante del producto de solubilidad para el K_2PdCl_6 es de 6.0×10^{-6} ($K_2PdCl_6 \rightleftharpoons 2K^+ + PdCl_6^{2-}$). ¿Cuál es la concentración de K^+ de una disolución preparada al mezclar 50.00 mL de KCl 0.200 M con 50.00 mL de:

a) $PdCl_6^{2-}$ 0.0800 M?

b) $PdCl_6^{2-}$ 0.160 M?

c) $PdCl_6^{2-}$ 0.240 M?

***9.17** Los productos de solubilidad de una serie de yoduros son:

CuI	$K_{ps} = 1 \times 10^{-12}$
AgI	$K_{ps} = 8.3 \times 10^{-17}$
PbI_2	$K_{ps} = 7.1 \times 10^{-9}$
BiI_3	$K_{ps} = 8.1 \times 10^{-19}$

Enliste estos cuatro compuestos en orden decreciente de solubilidad molar en:

a) agua.

b) NaI 0.20 M.

c) una disolución del catión 0.020 M que actúa como soluto.

9.18 Los productos de solubilidad de una serie de hidróxidos son:

BiOOH	$K_{ps} = 4.0 \times 10^{-10} = [BiO^+][OH^-]$
$Be(OH)_2$	$K_{ps} = 7.0 \times 10^{-22}$
$Tm(OH)_3$	$K_{ps} = 3.0 \times 10^{-24}$
$Hf(OH)_4$	$K_{ps} = 4.0 \times 10^{-26}$

¿Cuál hidróxido tiene

a) la menor solubilidad molar en agua?

b) la menor solubilidad molar en una disolución de NaOH 0.30 M?

9.19 Calcule el pH del agua a 25 y 75 °C. Los valores para la pK_w a estas temperaturas son 13.99 y 12.70, respectivamente.[8]

9.20 A 25 °C, ¿cuáles son las concentraciones molares de H_3O^+ y OH^- en:

**a)* C_6H_5COOH 0.0300 M?

b) HN_3 0.0600 M?

**c)* etilamina 0.100 M?

d) trietilamina 0.200 M?

**e)* C_6H_5COONa (benzoato de sodio) 0.200 M?

f) CH_3CH_2COONa 0.0860 M?

**g)* cloruro de hidroxilamina 0.250 M?

h) cloruro de etil amonio 0.0250 M?

9.21 A 25 °C, ¿cuál es la concentración de ion hidronio en:

**a)* ácido cloroacético 0.200 M?

**b)* cloroacetato de sodio 0.200 M?

c) metilamina 0.0200 M?

d) cloruro de metilamina 0.0200 M?

**e)* cloruro de anilina 2.00×10^{-3} M?

f) HIO_3 0.300 M?

9.22 ¿Qué es una disolución amortiguadora y cuáles son sus propiedades?

***9.23** Defina capacidad amortiguadora.

9.24 ¿Cuál de los siguientes tiene una capacidad amortiguadora mayor: *a)* una mezcla que contiene 0.100 mol de NH_3 y 0.200 mol de NH_4Cl o *b)* una mezcla que contiene 0.0500 mol de NH_3 y 0.100 mol de NH_4Cl?

***9.25** Considere las siguientes disoluciones preparadas al:

a) disolver 8.00 mmol de NaOAc en 200 mL de HOAC 0.100 M.

b) añadir 100 mL de NaOH 0.0500 M a 100 mL de HOAc 0.175 M.

c) añadir 40.0 mL de HCl 0.1200 M a 160 mL de NaOAc 0.0420 M.

¿Con respecto a qué características son parecidas estas disoluciones? ¿En qué son diferentes?

9.26 Consulte el apéndice 3 y escoja el par ácido/base conjugado para preparar una disolución amortiguadora con un pH de:

**a)* 4.5.

b) 8.1.

**c)* 10.3

d) 6.1.

***9.27** ¿Cuál es la masa de formiato de sodio que se debe añadir a 500.0 mL de ácido fórmico 1.00 M para producir una disolución amortiguadora con un pH de 3.50?

9.28 ¿Cuál es la masa de glicolato de sodio que se debe añadir a 400 mL de ácido glicólico 1.00 M para producir una disolución amortiguadora con un pH de 4.00?

[8] A. V. Bandura y S. N. Lvov, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2006**, 35, 15, DOI: 10.1063/1.1928231

***9.29** ¿Qué volumen de HCl 0.200 M se debe añadir a 500 mL de una disolución de mandelato de sodio 0.300 M para producir una disolución amortiguadora con un pH de 3.37?

9.30 ¿Qué volumen de NaOH 2.00 M se debe añadir a 200 mL de una disolución de ácido glicólico 1.00 M para producir una disolución amortiguadora con un pH de 4.00?

9.31 ¿Es la siguiente afirmación verdadera o falsa o ambas? Defina su respuesta con ecuaciones, ejemplos o gráficas: "Una disolución amortiguadora mantiene el pH de una disolución constante".

9.32 **Desafío:** Se puede demostrar[9] que la capacidad amortiguadora es:

$$\beta = 2.303\left(\frac{K_w}{[H_3O^+]} + [H_3O^+] + \frac{c_T K_a [H_3O^+]}{(K_a + [H_3O^+])^2}\right)$$

donde c_T es la concentración molar analítica de una disolución amortiguadora.

a) Demuestre que

$$\beta = 2.303([OH^-] + [H_3O^+] + c_T\alpha_0\alpha_1)$$

b) Utilice la ecuación en el inciso *a* para explicar la forma de la figura 9.6.

c) Derive la ecuación presentada al principio del problema y demuestre que la capacidad amortiguadora está a su máximo cuando $\alpha_0 = \alpha_1 = 0.5$.

d) Describa las condiciones bajo las cuales aplica esta relación.

e) La capacidad amortiguadora se denomina en algunas ocasiones *pendiente inversa*. Explique el origen de este término.

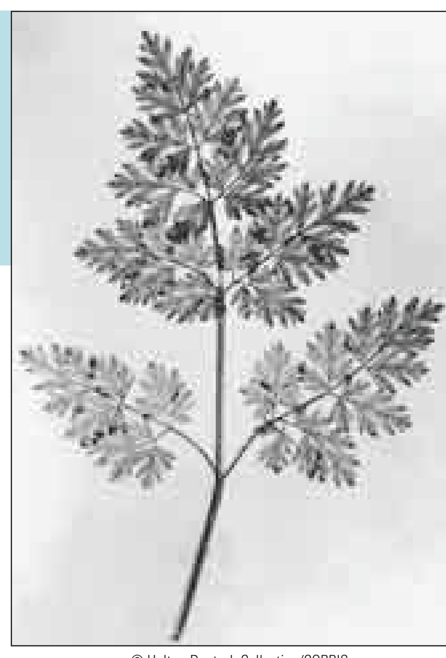
---

[9]J. N. Butler, *Ionic Equilibrium: Solubility and pH Calculations,* Nueva York: Wiley-Interscience, 1998, p. 134.

Efecto de los electrolitos sobre el equilibrio químico

CAPÍTULO **10**

Este calotipo de una hoja fue tomado en 1844 por el inventor del proceso, William Henry Fox Talbot. En sus inicios, el papel fotosensible se creaba al cubrir una hoja de papel con una disolución de cloruro de sodio, se permitía secar el papel y después se aplicaba una segunda capa de nitrato de plata, la cual producía una película de cloruro de plata. La hoja se colocaba sobre el papel y se exponía a la luz. El equilibrio químico $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(s)$ producía cloruro de plata en el papel, lo anterior gracias a las actividades de reactivos y productos.



En este capítulo exploramos con detalle el efecto de los electrolitos sobre el equilibrio químico. Las constantes de equilibrio para reacciones químicas deben ser, en sentido estricto, escritas en términos de las actividades de las especies participantes. La **actividad** de una especie está relacionada con su concentración a través de un factor llamado **coeficiente de actividad**. En algunos casos, la actividad de un reactante es esencialmente igual a su concentración y podemos escribir la constante de equilibrio en términos de las concentraciones de las especies participantes. En el caso del equilibrio iónico, sin embargo, las actividades y concentraciones pueden ser sustancialmente distintas. Este tipo de equilibrio es también afectado por las concentraciones de los electrolitos en disolución que pueden no participar directamente en la reacción.

Las constantes de equilibrio basadas en la concentración, como aquellas representadas en la ecuación 9.7, en la página 203, proporcionan una estimación razonable, pero no se aproximan al valor de las mediciones realizadas en el laboratorio. En este capítulo mostramos que las constantes de equilibrio basadas en concentración conducen, por lo general, a un error significativo. Exploramos la diferencia entre la actividad de un soluto y su concentración; además, calculamos los coeficientes de actividad y los utilizamos para modificar las expresiones basadas en concentración para calcular la concentración de las especies que se aproximan más a los sistemas reales de laboratorio en equilibrio químico.



10A EFECTO DE LOS ELECTROLITOS SOBRE EL EQUILIBRIO QUÍMICO

Experimentalmente, encontramos que la posición de la mayoría de las disoluciones en equilibrio depende de la concentración del electrolito en el medio, incluso cuando el electrolito añadido no contiene un ion en común con aquellos que participan en el equilibrio. Por ejemplo, considere de nuevo la oxidación del ion yoduro por parte del ácido arsénico como se describe en la sección 9B.1:

$$H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O$$

Si un electrolito, como el nitrato de bario, sulfato de potasio o perclorato de sodio, es añadido a esta disolución, el color del ion triyoduro se hace menos intenso. Esta disminución en la intensidad del color indica que la concentración de I_3^- ha disminuido y que el equilibrio ha sido desplazado hacia el lado izquierdo por el electrolito añadido.

La **figura 10.1** ilustra el efecto de los electrolitos. La curva *A* es una gráfica del producto de las *concentraciones* molares de los iones hidronio e hidróxido ($\times 10^{14}$) como una función de la *concentración* de cloruro de sodio. Este producto iónico basado en *concentración* es designado K'_w. A bajas concentraciones de cloruro de sodio, K'_w se vuelve independiente de la concentración de electrolito y es igual a 1.00×10^{-14}, la cual es la constante del producto iónico *termodinámico* del agua, K_w (curva *A*, líneas punteadas). Una relación que se aproxima a un valor constante conforme alguna variable (en este caso, la concentración de electrolito) se aproxima a cero, es llamada **ley limitante**. El valor de la constante numérica observada en este límite es referido como **valor limitante**.

Las constantes de equilibrio basadas en concentración son indicadas al añadir una prima, por ejemplo K'_w, K'_{ps} y K'_a.

Conforme la concentración de electrolito se hace más pequeña, las constantes de equilibrio basadas en concentración se aproximan a sus valores termodinámicos: K_w, K_{ps}, K_a.

El eje vertical para la curva *B* en la figura 10.1 es el producto de las concentraciones molares de los iones bario y sulfato ($\times 10^{10}$) en disoluciones saturadas de sulfato de bario. Este producto de solubilidad basado en la concentración es designado K'_{ps}. A bajas concentraciones de electrolito, K'_{ps} tiene un valor limitante de 1.1×10^{-10}, el cual es el valor termodinámico aceptado de K_{ps} para el sulfato de bario.

La curva *C* es una gráfica de K'_a ($\times 10^5$), la constante de equilibrio basada en concentración para la disociación del ácido acético como una función de la concentración de electrolito. Observamos de nuevo que la función ordenada se aproxima a un valor limitante $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$, la cual es la constante termodinámica de disociación para el ácido acético.

Las líneas punteadas en la figura 10.1 representan el comportamiento ideal de los solutos. Observe que las desviaciones de lo ideal pueden ser significativas. Por ejemplo, el producto de las concentraciones molares de iones hidrógeno e hidróxido aumenta de 1.0×10^{-14} en agua pura a aproximadamente 1.7×10^{-14} en una disolución de cloruro de sodio 0.1 M, un aumento de 70 por ciento. El efecto es aun más pronunciado con el sulfato de bario. En cloruro de sodio 0.1 M, la K'_{ps} es más del doble de su valor limitante.

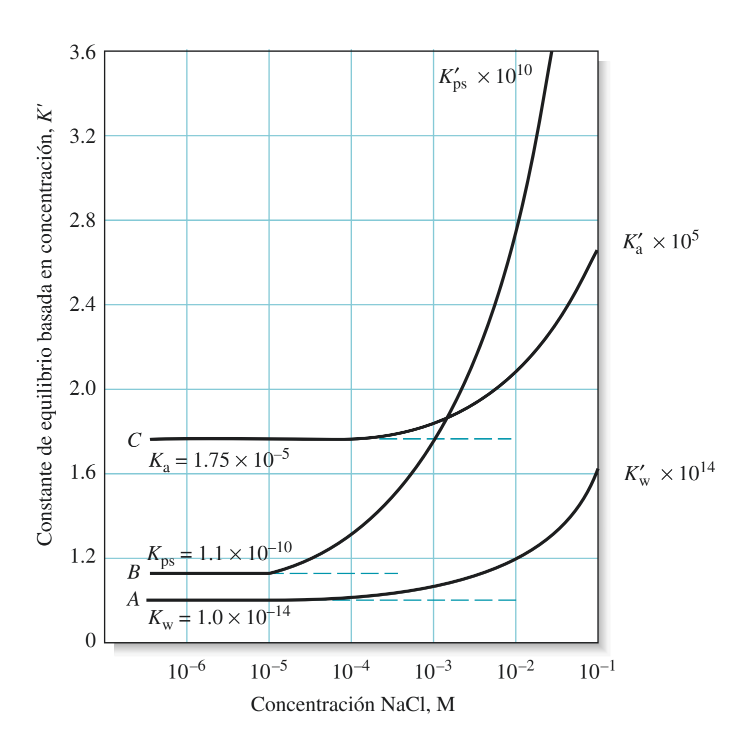


Figura 10.1 Efecto de la concentración de electrolito sobre las constantes basadas en concentración.

El efecto del electrolito mostrado en la figura 10.1 no es exclusivo del cloruro de sodio. De hecho, observaríamos curvas casi idénticas si sustituyéramos el cloruro de sodio por nitrato de potasio o perclorato de sodio. En cada caso, el origen del efecto del electrolito es una atracción electrostática entre los iones del electrolito y los iones de las especies reactivas de cargas opuestas. Puesto que las fuerzas electrostáticas asociadas con todos los iones con una sola carga son aproximadamente las mismas, las tres sales tienen el mismo efecto sobre el equilibrio.

A continuación explicamos la forma más adecuada para tomar en cuenta el efecto del electrolito cuando deseamos realizar cálculos más exactos del equilibrio que aquellos que realizamos anteriormente.

10A.1 Efecto de cargas iónicas sobre el equilibrio

Estudios exhaustivos han revelado que la magnitud del efecto del electrolito depende altamente de las cargas participantes en un equilibrio. Cuando solo hay especies neutras involucradas, la posición del equilibrio es esencialmente independiente de la concentración del electrolito. Con participantes iónicos, la magnitud del efecto del electrolito aumenta con la carga. Esta generalidad es demostrada por las tres curvas de solubilidad en la **figura 10.2**. Por ejemplo, en una disolución de nitrato de potasio 0.02 M, la solubilidad del sulfato de bario con su par de iones de doble carga es mayor que en agua pura en un factor de 2. Este mismo cambio en la concentración del electrolito aumenta la solubilidad del yodato de bario en un factor de solo 1.25 y la del cloruro de plata en 1.2. El efecto amplificado debido a los iones de doble carga se refleja también en la mayor pendiente de la curva *B* en la figura 10.1.

10A.2 Efecto de la fuerza iónica

Estudios sistemáticos han demostrado que el efecto sobre el equilibrio de agregar electrolito es *independiente* de la naturaleza química del electrolito, pero depende de una propiedad de la disolución llamada **fuerza iónica**. Esta cantidad es definida como

$$\text{fuerza iónica} = \mu = \frac{1}{2}([A]Z_A^2 + [B]Z_B^2 + [C]Z_C^2 + \cdots) \qquad (10.1)$$

donde [A], [B], [C], ... representan la concentración molar de las especies de los iones A, B, C, ... y Z_A, Z_B, Z_C ... son sus cargas.

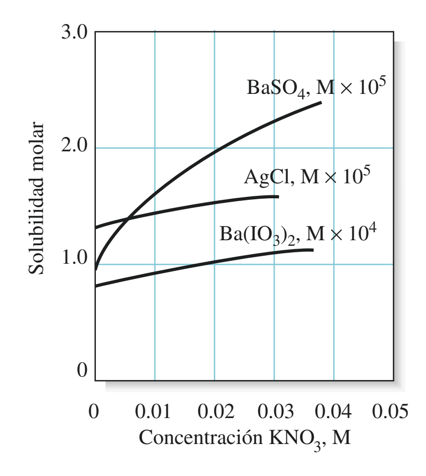


Figura 10.2 Efecto de la concentración de electrolito sobre la solubilidad de algunas sales para compuestos que contienen iones de carga distinta.

EJEMPLO 10.1

Calcule la fuerza iónica de *a)* una disolución de KNO_3 0.1 M y *b)* una disolución Na_2SO_4 0.1 M.

Solución

a) Para la disolución de KNO_3, $[K^+]$ y $[NO_3^-]$ están 0.1 M y

$$\mu = \frac{1}{2}(0.1\ \text{M} \times 1^2 + 0.1\ \text{M} \times 1^2) = 0.1\ \text{M}$$

b) Para la disolución de Na_2SO_4, $[Na^+] = 0.2$ M y $[SO_4^{2-}]$ 0.1 M. Por lo tanto,

$$\mu = \frac{1}{2}(0.2\ \text{M} \times 1^2 + 0.1\ \text{M} \times 2^2) = 0.3\ \text{M}$$

EJEMPLO 10.2

¿Cuál es la fuerza iónica de una disolución que es KNO_3 0.05 M y Na_2SO_4 0.1 M?

Solución

$$\mu = \frac{1}{2}(0.05\ \text{M} \times 1^2 + 0.05\ \text{M} \times 1^2 + 0.2\ \text{M} \times 1^2 + 0.1\ \text{M} \times 2^2) = 0.35\ \text{M}$$

Estos ejemplos demuestran que la fuerza iónica de una disolución de un electrolito fuerte, compuesto por iones con una sola carga, es idéntica a su concentración molar de sal. Sin embargo, si la disolución contiene iones con cargas múltiples, la fuerza iónica es mayor que la concentración molar (véase la **tabla 10.1**).

Para disoluciones con fuerza iónica de 0.1 M o menor, el efecto del electrolito es *independiente del tipo de iones y dependiente de la fuerza iónica*. Entonces, la solubilidad del sulfato de bario es la misma en disolución acuosa de yoduro de sodio, nitrato de potasio o cloruro de alumino siempre que las concentraciones de estas especies sean tales que sus fuerzas iónicas sean idénticas. Observe que esta independencia con respecto a las especies del electrolito desaparecen cuando la fuerza iónica es alta.

TABLA 10.1

Efecto de la carga sobre la fuerza iónica

Tipo de electrolito	Ejemplo	Fuerza iónica*
1:1	NaCl	c
1:2	$Ba(NO_3)_2$, Na_2SO_4	$3c$
1:3	$Al(NO_3)_3$, Na_3PO_4	$6c$
2:2	$MgSO_4$	$4c$

*c = concentración molar de la sal.

10A.3 Efecto salino

Como explicamos con anterioridad, el efecto de los electrolitos (también llamado **efecto salino**) es el resultado de las fuerzas electrostáticas de atracción y repulsión entre los iones de un electrolito y los iones involucrados en el equilibrio. Estas fuerzas provocan que cada ion del reactivo disuelto sea rodeado por una capa de disolución que contiene un ligero exceso de iones electrolito de carga opuesta. Por ejemplo, cuando un precipitado de sulfato de bario es equilibrado con una disolución de cloruro de sodio, cada ion bario disuelto tiende a atraer Cl^- y repeler los iones Na^+, creando, en consecuencia, una atmósfera iónica ligeramente negativa alrededor del ion bario. De manera similar, cada ion sulfato es rodeado por una atmósfera iónica que tiende a ser ligeramente positiva. Estas capas cargadas hacen que los iones bario parezcan de alguna forma menos positivos y los iones sulfato de alguna forma menos negativos que en ausencia de cloruro de sodio. El resultado de este efecto de pantalla o protección es una disminución en la atracción global entre los iones bario y sulfato y un correspondiente aumento en la solubilidad del $BaSO_4$. La solubilidad aumenta conforme se incrementa el número de iones electrolito en la disolución. En otras palabras, la *concentración efectiva* de iones bario y iones sulfato se vuelve menor conforme aumenta la fuerza iónica del medio.

10B COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

Los químicos utilizan un término llamado actividad, *a*, para explicar los efectos de los electrolitos sobre el equilibrio químico. La actividad, o concentración efectiva, de especies X depende de la fuerza iónica del medio y es definida por

$$a_X = [X]\gamma_X \qquad (10.2)$$

donde a_X es la actividad de la especie X, [X] es su concentración molar y γ_X es una cantidad adimensional llamada **coeficiente de actividad**. El coeficiente de actividad y, por lo tanto, la actividad de X varía con la fuerza iónica. Si sustituimos a_X por [X] en cualquier expresión de constante de equilibrio, encontramos que la constante de equilibrio es entonces independiente de la fuerza iónica. Para ilustrar este punto, si X_mY_{mn} es un precipitado, la expresión del producto termodinámico de solubilidad es definido por la ecuación

> La actividad de una especie es una medida de su concentración efectiva determinada por las propiedades coligativas como el aumento en el punto de ebullición o disminución del punto de congelación del agua, por conductividad eléctrica y por el efecto de acción de masa.

$$K_{ps} = a_X^m \cdot a_Y^n \qquad (10.3)$$

Aplicando la ecuación 10.2, obtenemos

$$K_{ps} = [X]^m[Y]^n \cdot \gamma_X^m\gamma_Y^n = K'_{sp} \cdot \gamma_X^m\gamma_Y^n \qquad (10.4)$$

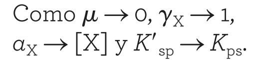
En esta ecuación, K'_{ps} es la **constante del producto de solubilidad basada en la concentración** y K_{ps} es la constante termodinámica de equilibrio.[1] Los coeficientes de actividad γ_X y γ_Y varían con la fuerza iónica en una forma tal que K_{ps} se mantiene constante numéricamente e independiente de la fuerza iónica (en contraste con la constante de concentración, K'_{ps}).

[1]En los siguientes capítulos utilizamos la notación prima solo cuando sea necesario distinguir entre constantes termodinámicas de equilibrio y de concentración.

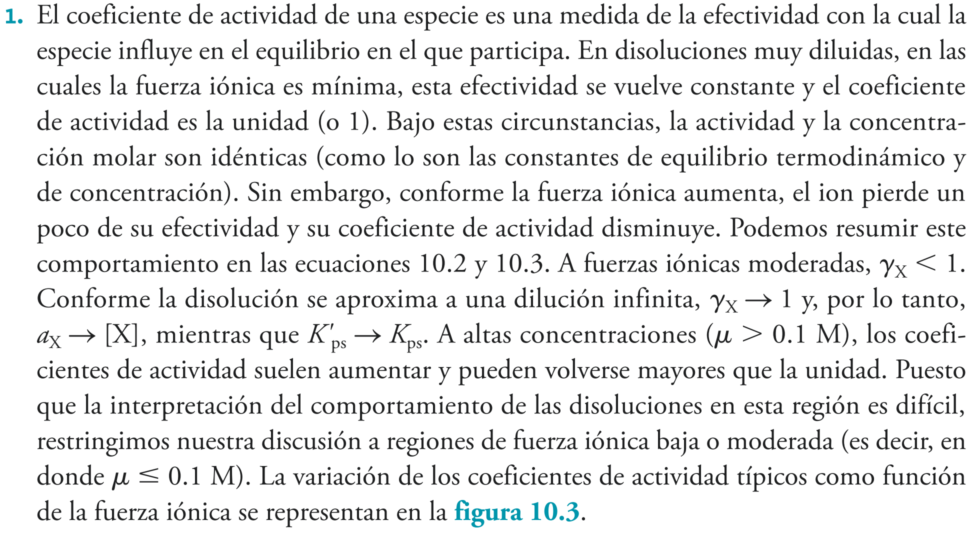
10B.1 Propiedades de los coeficientes de actividad

Los coeficientes de actividad tienen las siguientes propiedades:

Aunque utilicemos solo concentraciones molares, las actividades pueden estar basadas también en la molalidad, fracción de mol, etcétera. Los coeficientes de actividad seran diferentes dependiendo de la escala de concentración utilizada.



Como $\mu \rightarrow 0$, $\gamma_X \rightarrow 1$, $a_X \rightarrow [X]$ y $K'_{sp} \rightarrow K_{ps}$.



1. El coeficiente de actividad de una especie es una medida de la efectividad con la cual la especie influye en el equilibrio en el que participa. En disoluciones muy diluidas, en las cuales la fuerza iónica es mínima, esta efectividad se vuelve constante y el coeficiente de actividad es la unidad (o 1). Bajo estas circunstancias, la actividad y la concentración molar son idénticas (como lo son las constantes de equilibrio termodinámico y de concentración). Sin embargo, conforme la fuerza iónica aumenta, el ion pierde un poco de su efectividad y su coeficiente de actividad disminuye. Podemos resumir este comportamiento en las ecuaciones 10.2 y 10.3. A fuerzas iónicas moderadas, $\gamma_X < 1$. Conforme la disolución se aproxima a una dilución infinita, $\gamma_X \rightarrow 1$ y, por lo tanto, $a_X \rightarrow [X]$, mientras que $K'_{ps} \rightarrow K_{ps}$. A altas concentraciones ($\mu > 0.1$ M), los coeficientes de actividad suelen aumentar y pueden volverse mayores que la unidad. Puesto que la interpretación del comportamiento de las disoluciones en esta región es difícil, restringimos nuestra discusión a regiones de fuerza iónica baja o moderada (es decir, en donde $\mu \leq 0.1$ M). La variación de los coeficientes de actividad típicos como función de la fuerza iónica se representan en la **figura 10.3**.
2. En disoluciones que no son concentradas, el coeficiente de actividad para una especie dada es independiente de la naturaleza del electrolito y dependiente solo de la fuerza iónica.
3. Para una fuerza iónica dada, el coeficiente de actividad de un ion disminuye drásticamente de la unidad conforme la carga de la especie aumenta. Este efecto es mostrado en la figura 10.3.
4. El coeficiente de actividad de una molécula sin carga es aproximadamente la unidad, sin importar el nivel de la fuerza iónica.
5. A cualquier fuerza iónica dada, los coeficientes de actividad de iones de la misma carga son aproximadamente iguales. Las ligeras variaciones entre iones de la misma carga pueden ser correlacionados con el diámetro efectivo de los iones hidratados.
6. El coeficiente de actividad de determinado ion describe su comportamiento efectivo en todos los equilibrios en los que participa. Por ejemplo, a una fuerza iónica dada, un

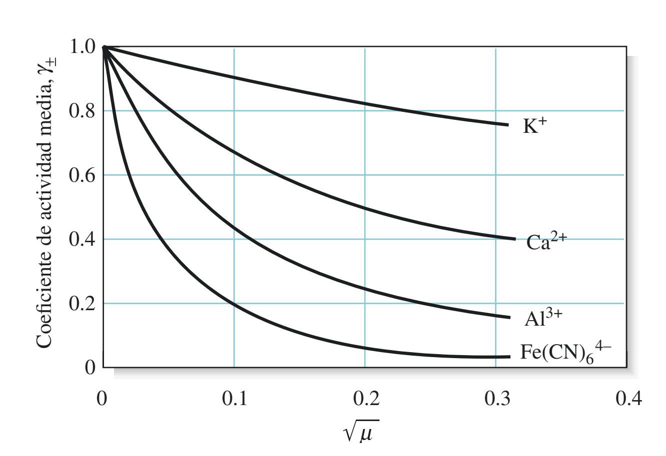


Figura 10.3 Efecto de la fuerza iónica sobre los coeficientes de actividad.

coeficiente de actividad para el ion cianuro describe la influencia de esa especie sobre cualquiera de los siguientes equilibrios:

$$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$$
$$Ag^+ + CN^- \rightleftharpoons AgCN(s)$$
$$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-}$$



Peter Debye, DuPont Product Information Photographs, 1972341_4471, Hagley Museum and Library.

Peter Debye (1884–1966) nació y fue educado en Europa, pero se convirtió en profesor de Química de la Universidad de Cornell en 1940. Fue reconocido por su trabajo en varias áreas de la química, incluyendo disoluciones de electrolitos, difracción de rayos X y las propiedades de moléculas polares. En 1963 recibió el Premio Nobel en Química.

10B.2 La ecuación de Debye-Hückel

En 1923, P. Debye y E. Hückel utilizaron el modelo de atmósfera iónica, descrita en la sección 10A.3, para derivar una ecuación que permite el cálculo de coeficientes de actividad de iones a partir de su carga y su tamaño promedio.[2] Esta ecuación, la cual se conoce como la **ecuación de Debye-Hückel**, toma la forma

$$-\log \gamma_X = \frac{0.51 Z_X^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3.3\alpha_X \sqrt{\mu}} \quad (10.5)$$

donde

γ_X = coeficiente de actividad de la especie X
Z_X = carga de la especie X
μ = fuerza iónica de la disolución
α_X = diámetro efectivo del ion hidratado X en nanómetros (10^{-9} m)

Las constantes 0.51 y 3.3 son aplicables a disoluciones acuosas a 25 ºC. Para otras temperaturas deben utilizarse otros valores. Desafortunadamente, existe una incertidumbre considerable en la magnitud de α_X en la ecuación 10.5. Su valor parece ser aproximadamente 0.3 nm para la mayoría de los iones con una sola carga. En estos casos, el denominador de la ecuación de Debye-Hückel se simplifica a aproximadamente $1 + \sqrt{\mu}$. Para iones con mayor carga, α_X puede ser tan grande como 1.0 nm. Este aumento en tamaño con el aumento en carga es químicamente congruente. A mayor carga de un ion, mayor será el número de moléculas de aguas polares mantenidas en la capa de hidratación alrededor del ion. El segundo término del denominador es pequeño con respecto al primero cuando la fuerza iónica es menor que 0.01 M. A estas fuerzas iónicas, las incertidumbres en α_X tienen poco efecto sobre el cálculo de coeficientes de actividad.

❮ Cuando μ es menor que 0.01 M, $1 + \sqrt{\mu} \approx 1$ y la ecuación 10.5 se convierte en

$$-\log \gamma_X = 0.51 Z_X^2 \sqrt{\mu}.$$

Esta ecuación se conoce como ley limitante de Debye-Hückel (LLDH). Por lo tanto, en disoluciones de muy baja fuerza iónica ($\mu < 0.01$ M) la LLDH puede utilizarse para calcular, de forma aproximada, los coeficientes de actividad.

Kielland[3] ha estimado valores de α_X para varios iones a partir de una variedad de datos experimentales. Sus mejores valores para los diámetros efectivos se encuentran en la **tabla 10.2**. Además se presentan los coeficientes de actividad calculados a partir de la ecuación 10.5 utilizando estos valores para el parámetro de tamaño. Desafortunadamente, es imposible determinar de modo experimental los coeficientes de actividad para iones con una sola carga como aquellos mostrados en la tabla 10.2 porque los métodos experimentales proporcionan solo un coeficiente de actividad media para los iones

[2]P. Debye y E. Huckel, *Physik. Z.*, **1923**, *24*, 185 (Véase Tarea en línea).
[3]J. Kielland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1937**, *59*, 1675, DOI: 10.1021/ja01288a032.

TABLA 10.2

Coeficientes de actividad para iones a 25 °C

	Coeficientes de actividad a una fuerza iónica indicada					
Iones	**α_X, nm**	**0.001**	**0.005**	**0.01**	**0.05**	**0.1**
H_3O^+	0.9	0.967	0.934	0.913	0.85	0.83
Li^+, $C_6H_5COO^-$	0.6	0.966	0.930	0.907	0.83	0.80
Na^+, IO_3^-, HSO_3^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, $H_2AsO_4^-$, OAc^-	0.4–0.45	0.965	0.927	0.902	0.82	0.77
OH^-, F^-, SCN^-, HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, IO_3^-, MnO_4^-	0.35	0.965	0.926	0.900	0.81	0.76
K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-, $HCOO^-$	0.3	0.965	0.925	0.899	0.81	0.75
Rb^+, Cs^+, Tl^+, Ag^+, NH_4^+	0.25	0.965	0.925	0.897	0.80	0.75
Mg^{2+}, Be^{2+}	0.8	0.872	0.756	0.690	0.52	0.44
Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Ftalato^{2-}	0.6	0.870	0.748	0.676	0.48	0.40
Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^{2-}	0.5	0.869	0.743	0.668	0.46	0.38
Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$	0.45	0.868	0.741	0.665	0.45	0.36
Hg_2^{2+}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, Cr_4^{2-}, HPO_4^{2-}	0.40	0.867	0.738	0.661	0.44	0.35
Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}	0.9	0.737	0.540	0.443	0.24	0.18
PO_4^{3-}, $Fe(CN)_6^{3-}$	0.4	0.726	0.505	0.394	0.16	0.095
Th^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}	1.1	0.587	0.348	0.252	0.10	0.063
$Fe(CN)_6^{4-}$	0.5	0.569	0.305	0.200	0.047	0.020

Fuente: Reimpreso (adaptado) con autorización de J. Kielland, *J. Am. Chem. Soc.*, **1937**, *59*, 1675, DOI: 10.1021/ja01288a032. Copyright 1937 *American Chemical Society*.

en una disolución cargados positiva y negativamente. En otras palabras, es imposible medir las propiedades de iones individuales en presencia de contra-iones de carga opuesta y moléculas de disolvente. Sin embargo, debemos indicar que los coeficientes de actividad media calculados a partir de los datos en la tabla 10.2 coinciden satisfactoriamente con los valores experimentales.

ARTÍCULO 10.1

Coeficientes de actividad media

La actividad media del electrolito A_mB_n es definida como

$$\gamma\pm = \text{coeficiente de actividad media} = (\gamma_A^m \gamma_B^n)^{1/(m+n)}$$

El coeficiente de actividad media puede ser medido de varias formas, pero experimentalmente es imposible resolver este término en los coeficientes individuales de actividad para γ_A y γ_B. Por ejemplo, si

$$K_{ps} = [A]^m[B]^n \cdot \gamma_A^m \gamma_B^n = [A]^m[B]^n \gamma_\pm^{(m+n)}$$

podemos obtener K_{ps} al medir la solubilidad de A_mB_n en una disolución en la cual la concentración del electrolito se aproxima a cero (es decir, cuando tanto γ_A y $\gamma_B \rightarrow 1$). Una segunda medición a una fuerza iónica μ_1 proporciona valores para [A] y [B]. Estos datos permiten el cálculo de $\gamma_A^m \gamma_B^n = \gamma_\pm^{(m+n)}$ para la fuerza iónica μ_1. Es importante entender que este procedimiento no proporciona datos experimentales sobre el cálculo de las cantidades *individuales* γ_A y γ_B y que no parece existir información experimental adicional que nos permita evaluar estas cantidades. Esta situación es general, por lo que la determinación *experimental* de un coeficiente de actividad individual es imposible.

EJEMPLO 10.3

a) Utilice la ecuación 10.5 para calcular el coeficiente de actividad para Hg^{2+} en una disolución que tiene una fuerza iónica de 0.085 M. Utilice 0.5 nm como el diámetro efectivo del ion. *b)* Compare el valor obtenido en *a)* con el coeficiente de actividad obtenido por la interpolación lineal de los datos en la tabla 10.2 para coeficientes del ion y las fuerzas iónicas de 0.1 M y 0.05 M.

Solución

a)

$$-\log \gamma_{Hg^{2+}} = \frac{(0.51)(2)^2\sqrt{0.085}}{1 + (3.3)(0.5)\sqrt{0.085}} \approx 0.4016$$

$$\gamma_{Hg^{2+}} = 10^{-0.4016} = 0.397 \approx 0.40$$

b) A partir de la tabla 10.1

μ	$\gamma_{Hg^{2+}}$
0.1M	0.38
0.05M	0.46

Entonces, cuando $\Delta\mu = (0.10\text{ M} - 0.05\text{ M}) = \Delta\gamma_{Hg^{2+}}\ 0.05\text{ M} = 0.46 - 0.38 = 0.08$. A una fuerza iónica de 0.085 M,

$$\Delta\mu = (0.100\text{ M} - 0.085\text{ M}) = 0.015\text{ M}$$

y

$$\Delta\gamma_{Hg^{2+}} = \frac{0.015}{0.05} \times 0.08 = 0.024$$

Por lo tanto,

$$\Delta\gamma_{Hg^{2+}} = 0.38 + 0.024 = 0.404 \approx 0.40$$

Los valores para coeficientes de actividad para las fuerzas iónicas no enlistadas en la tabla 10.2 pueden aproximarse por interpolación, como se muestra en el ejemplo 10.3*b*.

Con base en la concordancia entre los valores calculados y experimentales de los coeficientes de actividad iónica media, podemos inferir que la relación de Debye-Hückel y los datos en la tabla 10.2 proporcionan coeficientes de actividad satisfactorios para fuerzas iónicas de alrededor de 0.1 M. Más allá de este valor, la ecuación falla y debemos determinar experimentalmente los coeficientes de actividad media.

La ley limitante de Debye-Hückel es válida para valores de μ de hasta 0.01 para iones con una sola carga.

10B.3 Cálculo del equilibrio con el uso de coeficientes de actividad

Los cálculos de equilibrio utilizando actividades producen resultados que concuerdan más con los datos experimentales que aquellos obtenidos cuando se utilizan concentraciones molares. A menos que se especifique de otra manera, las constantes de equilibrio contenidas en las tablas se basan en las actividades y son, por lo tanto, constantes termodinámicas. Los siguientes ejemplos ilustran la manera de utilizar los coeficientes de actividad de la tabla 10.2 con las constantes de equilibrio termodinámico.

EJEMPLO 10.4

Encuentre el error relativo introducido al ignorar las actividades durante el cálculo de la solubilidad de $Ba(IO_3)_2$ en una disolución de $Mg(IO_3)_2$ 0.033 M. El producto termodinámico de solubilidad para $Ba(IO_3)_2$ es 1.57×10^{-9} (véase el apéndice 2).

Solución

Primero, escribimos la expresión del producto de solubilidad en términos de las actividades

$$K_{ps} = a_{Ba^{2+}} \cdot a^2_{IO_3^-} = 1.57 \times 10^{-9}$$

donde $\alpha_{Ba^{2+}}$ y $\alpha_{IO_3^-}$ son las actividades de los iones bario y iodato. Al sustituir las actividades en esta ecuación con los coeficientes de actividad y concentraciones de la ecuación 10.2, obtenemos

$$K_{ps} = \gamma_{Ba^{2+}}[Ba^{2+}] \cdot \gamma^2_{IO_3^-}[IO_3^-]^2 \tag{10.6}$$

donde $\gamma_{Ba^{2+}}$ y $\gamma_{IO_3^-}$ son los coeficientes de actividad para los dos iones. Reorganizando la expresión obtenemos

$$K'_{ps} = \frac{K_{ps}}{\gamma_{Ba^{2+}}\gamma^2_{IO_3^-}} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2$$

donde K′ps es el *producto de solubilidad basado en la concentración*.

La fuerza iónica de la disolución es obtenida al sustituir en la ecuación 10.1:

$$\mu = \frac{1}{2}([Mg^{2+}] \times 2^2 + [IO_3^-] \times 1^2)$$

$$= \frac{1}{2}(0.033\text{ M} \times 4 + 0.066\text{ M} \times 1) = 0.099\text{ M} \approx 0.1\text{ M}$$

Al calcular μ, debemos tomar en cuenta que los iones Ba^{2+} y IO_3^- del precipitado no contribuyen significativamente a la fuerza iónica de la disolución. Esta simplificación parece justificada considerando la baja solubilidad del yodato de bario y la alta concentración relativa del $Mg(IO_3)_2$. Sin embargo, en situaciones en las cuales no es posible considerar dicho supuesto, las concentraciones de los dos iones pueden aproximarse por el cálculo de la solubilidad en el cual las actividades y concentraciones son consideradas como idénticas (como en los ejemplos 9.3, 9.4 y 9.5). Estas concentraciones pueden ser introducidas para obtener un valor más exacto de μ (véase el resumen de la hoja de cálculo).

Regresando a la tabla 10.2, encontramos que a una fuerza iónica de 0.1 M

$$\gamma_{Ba^{2+}} = 0.38 \qquad \gamma_{IO_3^-} = 0.77$$

Si la fuerza iónica calculada no iguala a algunas de las columnas en la tabla, $\gamma_{Ba^{2+}}$ y $\gamma_{IO_3^-}$ podrían ser calculados a partir de la ecuación 10.5.

Sustituyendo en la expresión del producto termodinámico de solubilidad obtenemos

$$K'_{ps} = \frac{1.57 \times 10^{-9}}{(0.38)(0.77)^2} = 6.97 \times 10^{-9}$$

$$[Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = 6.97 \times 10^{-9}$$

Procediendo ahora de la misma forma que en los cálculos anteriores de solubilidad

$$\text{solubilidad} = [Ba^{2+}]$$

$$[IO_3^-] = 2 \times 0.033\text{ M} + 2[Ba^{2+}] \approx 0.066\text{ M}$$

$$[Ba^{2+}](0.066)^2 = 6.97 \times 10^{-9}$$

$$[Ba^{2+}] = \text{solubilidad} = 1.60 \times 10^{-6}\text{ M}$$

Si ignoramos las actividades, encontramos la solubilidad mediante la siguiente forma

$$[Ba^{2+}](0.066)^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$[Ba^{2+}] = \text{solubilidad} = 3.60 \times 10^{-7}\text{ M}$$

$$\text{error relativo} = \frac{3.60 \times 10^{-7} - 1.60 \times 10^{-6}}{1.60 \times 10^{-6}} \times 100\% = -77\%$$

EJEMPLO 10.5

Utilice las actividades para calcular la concentración del ion hidronio en una disolución de HNO_2 0.120 M que es también NaCl 0.050 M. ¿Cuál es el porcentaje de error relativo provocado al ignorar las correcciones de la actividad?

Solución

La fuerza iónica de esta disolución es

$$\mu = \frac{1}{2}(0.0500\text{ M} \times 1^2 + 0.0500\text{ M} \times 1^2) = 0.0500\text{ M}$$

En la tabla 10.2, a una fuerza iónica de 0.050 M, encontramos

$$\gamma_{H_3O^+} = 0.85 \qquad \gamma_{NO_2^-} = 0.81$$

Además, a partir de la regla 4 (página 240), podemos escribir

$$\gamma_{HNO_2} = 1.0$$

Estos tres valores para γ nos permiten calcular la constante de disociación basada en la concentración a partir de la constante termodinámica de 7.1×10^{-4} (véase el apéndice 3).

$$K'_a = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = \frac{K_a \cdot \gamma_{HNO_2}}{\gamma_{H_3O^+}\gamma_{NO_2^-}} = \frac{7.1 \times 10^{-4} \times 1.0}{0.85 \times 0.81} = 1.03 \times 10^{-3}$$

Procediendo como en el ejemplo 9.7, escribimos

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times c_a} = \sqrt{1.03 \times 10^{-3} \times 0.120} = 1.11 \times 10^{-2}\text{ M}$$

(continúa)

Observe que al considerar coeficientes de actividad unitarios obtenemos $[H_3O^+] = 9.2 \times 10^{-3}$ M.

$$\text{error relativo} = \frac{9.2 \times 10^{-3} - 1.11 \times 10^{-2}}{1.11 \times 10^{-2}} \times 100\% = -17\%$$

En este ejemplo estimamos que la contribución de la disociación del ácido a la fuerza iónica era despreciable. Además, utilizamos la solución aproximada para calcular la concentración del ion hidronio. Véase el problema 10.19 para una discusión de estas aproximaciones.

10B.4 Omisión de coeficientes de actividad en los cálculos de equilibrio

Por lo general, ignoramos los coeficientes de actividad y utilizamos simplemente las concentraciones molares para las aplicaciones de la ley del equilibrio. Esta aproximación simplifica los cálculos y disminuye considerablemente la cantidad de datos necesarios. En la mayoría de los casos, el error introducido por el supuesto de unidad (o 1) para los coeficientes de actividad no es lo suficientemente grande como para conducir a conclusiones erróneas. Sin embargo, los ejemplos anteriores demuestran que los coeficientes de actividad pueden introducir errores numéricos significativos en cálculos de este tipo. Observe, por ejemplo, que ignorar las actividades en el ejemplo 10.4 resulta en un error de alrededor de −77%. Debe estar atento a estas situaciones, en las cuales el reemplazo de la concentración por la actividad puede conducir a errores importantes. Se presentan discrepancias significativas cuando la fuerza iónica es grande (0.01 M o mayor) o cuando los iones participantes tienen cargas múltiples (véase la tabla 10.2). Con disoluciones diluidas ($\mu < 0.01$ M) de no electrólitos o iones con una sola carga, los cálculos de ley de masas utilizando concentraciones suelen ser razonablemente exactos. Cuando las disoluciones tienen fuerza iónica mayor que 0.01 M, se deben realizar las correcciones con respecto a la actividad. Los programas o aplicaciones de cómputo como Excel reducen considerablemente el tiempo y esfuerzo requeridos para realizar estos cálculos. También es importante observar que la disminución en la solubilidad, producto de la presencia de un ion común al precipitado (el efecto del ion común), es en parte contrarrestada por la gran concentración de electrolito de la sal que contiene el ion común.

Resumen de hoja de cálculo En el capítulo 5 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, exploramos la solubilidad de la sal en presencia de un electrolito que cambia la fuerza iónica de la solución. La solubilidad también cambia con la fuerza iónica. Al principio encontramos una solución iterativa, en la cual la solubilidad es determinada considerando que los coeficientes de actividad corresponden a la unidad. La fuerza iónica es entonces calculada y empleada para encontrar los coeficientes de actividad, los cuales, a su vez, se utilizan para obtener un nuevo valor para la solubilidad. El proceso de iteración continúa hasta que los resultados alcanzan un valor estable. Entonces se utiliza el Solver de Excel para encontrar la solubilidad directamente a partir de la ecuación que contiene todas las variables.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.



Es muy instructivo e interesante leer los artículos originales en los cuales se describen cuestiones relevantes sobre su campo de interés. Dos sitios web: *Selected Classic Papers from the History of Chemistry Classic Papers from the History of Chemistry (and Some Physics Too), Artículos clásicos y selectos de la historia de la Química (y algunos de la Física también)* presentan varios artículos originales (o sus traducciones) para aquellos que deseen explorar los trabajos pioneros de la química. Visite **www.cengage.com/chemistry/skoog/fac9***, seleccione capítulo 10 y elija Tarea en línea (*Web Works*). Seleccione el vínculo a alguno de los sitios enlistados. Encuentre y seleccione el famoso artículo de 1923 escrito por Debye y Hückel sobre la teoría de disoluciones de electrolitos. Lea el artículo y compare la notación utilizada en el artículo con la notación en este capítulo. ¿Qué símbolo utilizan los autores para el coeficiente de actividad? ¿Qué importante fenómeno relacionan los autores con su teoría? Observe que los detalles matemáticos no están en la traducción del artículo.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

***10.1** Describa la diferencia entre
- *a)* actividad y coeficiente de actividad.
- *b)* constantes de equilibrio termodinámico y de concentración.

10.2 Enliste las propiedades generales de los coeficientes de actividad.

***10.3** Ignorando cualquier efecto causado por los cambios de volumen, ¿esperaría que la fuerza iónica 1) aumentara, 2) disminuyera o 3) permanecería esencialmente sin cambios cuando se añade NaOH a una disolución diluida de:
- *a)* cloruro de magnesio [$Mg(OH)_2(s)$]?
- *b)* ácido clorhídrico?
- *c)* ácido acético?

10.4 Ignorando cualquier efecto causado por cambios de volumen, ¿esperaría que la fuerza iónica 1) aumentara, 2) disminuyera, o 3) permaneciera esencialmente igual por la adición de cloruro de hierro(III) a:
- *a)* HCl?
- *b)* NaOH?
- *c)* $AgNO_3$?

***10.5** Explique por qué el coeficiente de actividad para iones disueltos en agua es normalmente menor que para el agua misma.

10.6 Explique por qué el coeficiente de actividad para una molécula neutra es generalmente 1.

***10.7** Explique por qué la pendiente inicial para Ca^{2+} en la figura 10.3 es mayor que aquella para K^+.

10.8 ¿Cuál es el valor numérico del coeficiente de actividad de amoniaco (NH_3) a una fuerza iónica de 0.2?

10.9 Calcule la fuerza iónica de una disolución que es:
- **a)* $FeSO_4$ 0.030 M.
- *b)* $(NH_4)_2CrO_4$ 0.30 M.
- **c)* $FeCl_3$ 0.30 M y $FeCl_2$ 0.20 M.
- *d)* $La(NO_3)_3$ 0.030 M y $Fe(NO_3)_2$ 0.060 M.

10.10 Utilice la ecuación 10.5 para calcular el coeficiente de actividad de
- **a)* Fe^{3+} a $\mu = 0.062$.
- *b)* Pb^{2+} a $\mu = 0.042$.
- **c)* Ce^{4+} a $\mu = 0.070$.
- *d)* Sn^{4+} a $\mu = 0.045$.

10.11 Calcule los coeficientes de actividad para las especies en el problema 10.10 mediante interpolación lineal de los datos en la tabla 10.2.

10.12 Para una disolución en la cual $\mu = 8.0 \times 10^{-2}$, calcule K'_{ps} para
- **a)* AgSCN.
- *b)* PbI_2.
- **c)* $La(IO_3)_3$.
- *d)* $MgNH_4PO_4$.

***10.13** Utilice las actividades para calcular la solubilidad molar de $Zn(OH)_2$ en:
- *a)* KCl 0.0200 M.
- *b)* K_2SO_4 0.0300 M.
- *c)* la disolución que resulta cuando mezcla 40.0 mL de KOH 0.250 M con 60.0 mL de $ZnCl_2$ 0.0250 M.
- *d)* la disolución que resulta cuando mezcla 20.0 mL de KOH 0.100 M con 80.0 mL de $ZnCl_2$ 0.0250 M.

***10.14** Calcule las solubilidades de los siguientes compuestos en una disolución de $Mg(ClO_4)_2$ 0.0333 M utilizando 1) actividades y 2) concentraciones molares:
- *a)* AgSCN.
- *b)* PbI_2.
- *c)* $BaSO_4$.
- *d)* $Cd_2Fe(CN)_6$.

$$Cd_2Fe(CN)_6(s) \rightleftharpoons 2Cd^{2+} + Fe(CN)_6^{4-} \qquad K_{ps} = 3.2 \times 10^{-17}$$

***10.15** Calcule las solubilidades de los siguientes compuestos en una disolución $Ba(NO_3)_2$ 0.0167 M utilizando 1) actividades y 2) concentraciones molares:
a) $AgIO_3$.
b) $Mg(OH)_2$.
c) $BaSO_4$.
d) $La(IO_3)_3$.

10.16 Calcule el % de error relativo en solubilidad utilizando concentraciones, en lugar de actividades, de los siguientes compuestos en KNO_3 0.0500 M utilizando los productos de solubilidad termodinámica enlistados en el apéndice 2.
**a)* CuCl (α_{Cu^+} = 0.3 nm)
b) $Fe(OH)_2$
**c)* $Fe(OH)_3$
**e)* Ag_3AsO_4 ($\alpha_{AsO_4^{3-}}$ = 0.4 nm)

10.17 Calcule el % de error relativo en la concentración del ion hidronio, al utilizar concentraciones en lugar de actividades, para el cálculo del pH de las siguientes disoluciones amortiguadoras utilizando las constantes termodinámicas encontradas en el apéndice 3.
**a)* HOAc 0.150 M y NaOAc 0.250 M
b) NH_3 0.0400 M y NH_4Cl 0.100 M
c) $ClCH_2COOH$ 0.0200 M y $ClCH_2COONa$ ($a_{ClCH2COO^-}$ = 0.35) 0.0500 M

10.18 Diseñe una hoja de cálculo para los coeficientes de actividad en un formato similar a la tabla 10.2. Inserte los valores de a_X en las celdas A3, A4, A5, y así sucesivamente, y las cargas iónicas en las celdas B3, B4, B5, y así sucesivamente. Inserte en las celdas C2:G2 el mismo conjunto de valores para la fuerza iónica enlistados en la tabla 10.2. Inserte la fórmula para los coeficientes de actividad en las celdas C3:G3. Asegúrese de utilizar referencias absolutas en las celdas para la fuerza iónica en las fórmulas para los coeficientes de actividad. Finalmente, copie las fórmulas para los coeficientes de actividad en las filas debajo de la fila C resaltando C3:G3 arrastrando la selección hacia abajo. Compare los coeficientes de actividad que calculó con aquellos en la tabla 10.2. ¿Encuentra alguna discrepancia? De ser así, explique cómo se originó.

10.19 **Desafío:** En el ejemplo 10.5 ignoramos la contribución del ácido nítrico a la fuerza iónica. También utilizamos la solución simplificada para la concentración del ion hidronio,

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a c_a}$$

a) Realice una solución iterativa en la que calcule la fuerza iónica, primero sin tomar en cuenta la disociación del ácido. Después, calcule los coeficientes de actividad correspondientes para los iones utilizando la ecuación de Debye-Hückel, calcule una nueva K_a y encuentre un nuevo valor para $[H_3O^+]$. Repita el proceso, pero utilizando las concentraciones de H_3O^+ y NO_2^- junto con NaCl 0.05 M para calcular una nueva fuerza iónica. Una vez más, encuentre los coeficientes de actividad, K_a, y un nuevo valor para $[H_3O^+]$. Itere hasta que obtenga dos valores consecutivos de $[H_3O^+]$ que sean iguales entre sí en 0.1%. ¿Cuántas iteraciones fueron necesarias? ¿Cuál es el error relativo entre su valor final y el valor obtenido en el ejemplo 10.5? ¿Cuál es el error relativo entre el primer y el último valor que calculó? Quizá necesite una hoja de cálculo para realizar las operaciones.
b) Ahora realice los mismos cálculos, excepto que en esta ocasión deberá calcular la concentración del ion hidronio utilizando la ecuación cuadrática o el método de aproximaciones sucesivas cada vez que calcule una nueva fuerza iónica. ¿Qué tanto mejoran los resultados que encontró con respecto a *a)?*
c) ¿Cuándo son necesarias las correcciones de actividad como las que realizó en *a)*? ¿Qué variables debe considerar al decidir si es necesario realizar este tipo de correcciones?
d) ¿Cuándo son necesarias las correcciones como aquellas realizadas en *b)*? ¿Qué criterios utiliza para decidir si deben realizarse estas correcciones?
e) Suponga que intenta determinar la concentración de iones en una matriz compleja como el suero sanguíneo o la orina. ¿Es posible realizar correcciones de actividad en dichos sistemas? Explique su respuesta.

Resolución de problemas sobre el equilibrio para sistemas complejos

CAPÍTULO 11

Los equilibrios en sistemas complejos son sumamente importantes en muchas áreas de la ciencia. Dichos equilibrios desempeñan una función muy importante en el medio ambiente. Los ríos y los lagos son susceptibles a muchas fuentes de contaminación que pueden hacer que el agua se vuelva inadecuada para el beber, nadar o pescar. Uno de los problemas más comunes de los lagos es la sobrecarga de nutrientes provocada por el aumento en el flujo de nutrientes vegetales, como los nitratos y los fosfatos, provenientes de las plantas de tratamiento de agua, los fertilizantes, los detergentes, los desechos de animales y la erosión del suelo. Estos nutrientes están involucrados en un equilibrio complejo que provoca que las plantas con raíz como los lirios acuáticos (fotografía) y las algas experimenten explosiones demográficas. Cuando las plantas mueren y caen al fondo del lago, las bacterias que descomponen dichas plantas disminuyen las concentraciones de oxígeno disuelto en las capas inferiores del lago, lo que puede provocar que los peces mueran debido a la falta de oxígeno. Los cálculos involucrados en el equilibrio de sistemas complejos se tratan a profundidad en este capítulo. También se describe el método sistemático para resolver problemas con equilibrios múltiples. Los cálculos de solubilidad cuando el equilibrio está influido por el pH y la formación de compuestos también se discuten aquí.



Por lo general, las disoluciones acuosas contienen especies que interactúan entre sí y con el agua para producir dos o más equilibrios simultáneos. Por ejemplo, cuando se disuelve un poco de sal soluble en agua, hay tres equilibrios:

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-} \qquad (11.1)$$

$$SO_4^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HSO_4^- + H_2O \qquad (11.2)$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad (11.3)$$

La introducción de un nuevo sistema de equilibrio en una disolución no cambia las constantes de equilibrio para ninguno de los equilibrios existentes.

Si se añaden iones hidronio a este sistema, el segundo equilibrio se desplaza hacia la derecha por efecto del ion común. La disminución resultante en la concentración de sulfato provoca que el primer equilibrio se desplace hacia la derecha también, esto provoca que la solubilidad del sulfato de bario aumente.

La solubilidad del sulfato de bario también aumenta cuando se añaden iones acetato a una suspensión acuosa de sulfato de bario debido a que los iones acetato tienden a formar un complejo soluble con los iones bario, como se muestra en la siguiente reacción:

$$Ba^{2+} + OAc^- \rightleftharpoons BaOAc^+ \qquad (11.4)$$

El efecto del ion común provoca de nuevo que tanto este equilibrio como el equilibrio de solubilidad de la ecuación 11.1 se desplacen a la derecha, lo que provoca que la solubilidad del sulfato de bario se incremente.

Si se desea calcular la solubilidad del sulfato de bario en un sistema que contiene iones hidronio y iones acetato, no solo se debe tomar en cuenta el equilibrio de solubilidad, sino

también los otros tres equilibrios. Sin embargo, utilizar cuatro expresiones de la constante de equilibrio para calcular la solubilidad es mucho más difícil en comparación con el procedimiento simple que se ilustró en los ejemplos 9.3, 9.4 y 9.5. Para resolver problemas complejos de este tipo es indispensable utilizar un método sistemático. Se utiliza este método para ilustrar el efecto del pH y la formación de complejos sobre la solubilidad de precipitados analíticos típicos. En los capítulos posteriores, se utilizan los principios de este método sistemático para resolver problemas con equilibrios múltiples de diferentes tipos.

11A RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS DE EQUILIBRIO MÚLTIPLE MEDIANTE UN MÉTODO SISTEMÁTICO

Para resolver problemas de equilibrio múltiple, se deben escribir tantas ecuaciones independientes como especies químicas hay en el sistema que se está estudiando. Por ejemplo, si la tarea es determinar la solubilidad del sulfato de bario en una disolución ácida, se deben calcular las concentraciones de todas las especies en la disolución. En este ejemplo, hay 5 especies: $[Ba^{+}]$, $[SO_4^{2-}]$, $[HSO_4^{-}]$, $[H_3O^{+}]$ y $[OH^{-}]$. Para calcular de manera rigurosa la solubilidad del sulfato de bario en esta disolución, es necesario crear cinco ecuaciones algebraicas independientes que se pueden resolver de manera simultánea para producir las cinco concentraciones.

Se usan tres tipos de ecuaciones algebraicas para resolver problemas de equilibrio múltiple: 1) expresiones de la constante de equilibrio, 2) ecuaciones de *balance de masa* y 3) una sola ecuación de *balance de carga*. En la sección 9B se mostró la manera de escribir las expresiones de la constante de equilibrio. Por lo tanto, nos enfocaremos en los otros dos tipos de ecuaciones.

11A.1 Ecuaciones de balance de masa

Pese a que el término "ecuación de balance de masa" es ampliamente utilizado, de cierta manera es incorrecto ya que dichas ecuaciones se basan en realidad en balancear las *concentraciones*, y no las *masas*. Ya que todas las especies químicas se encuentran en el mismo volumen de disolución, no se generan problemas al igualar las masas con las concentraciones.

Las **ecuaciones de balance de masa** relacionan la concentración de *equilibrio* de varias especies entre sí en una disolución y las relacionan también con las concentraciones *analíticas* de los diferentes solutos. Para ilustrar esto, suponga que se quiere preparar una disolución acuosa de una sal NaA donde A^{-} es la base conjugada de un ácido débil HA. Por cada mol de NaA que se disuelve, en equilibrio, la disolución debe contener un mol de A en todas sus otras formas. Algo de A^{-} proveniente de la disociación de la sal extraerá protones del agua para convertirse en HA, y el resto permanecerá en la disolución como A^{-}. Sin importar la química que pueda ocurrir a medida que la disolución se forma, se debe tener el mismo número de moles de A (y, por lo tanto, la misma masa de A) antes de disolver el soluto a medida que la disolución alcanza el equilibrio. Dado que todos los solutos están contenidos en el mismo volumen de disolución, la concentración de A antes de disolverse es igual a la concentración total de todas las formas de A en la disolución en equilibrio. En esencia, las ecuaciones de balance de masa son el resultado directo de la conservación de la masa, moles y, en el caso de esta aplicación, la concentración. Para escribir las expresiones de balance de masa, se deben conocer las propiedades y las cantidades de todos los solutos en la disolución, la manera en la que se preparó y los equilibrios en ella.

Como primer ejemplo del balance de masa, se explorará lo que ocurre cuando un ácido débil HA se disuelve en agua con una concentración molar analítica de c_{HA}. La intención es escribir las expresiones de balance de masa para este sistema. El primer tipo de expresión de balance de masa se basa en el conocimiento preciso del valor de c_{HA} dado por la descripción de la disolución.

Como se mostró en la página 213, hay dos equilibrios en juego en esta disolución:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^{+} + A^{-}$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^{+} + OH^{-}$$

El soluto HA es la única fuente de las dos especies que contienen A, HA y A^-. La concentración *analítica* del soluto es c_{HA}. Dado que todo el A^- y el HA en la disolución proviene de una cantidad medida de soluto HA, se puede escribir la primera ecuación de balance de masa.

$$c_{HA} = [HA] + [A^-]$$

El segundo tipo de expresión de balance de masa se apoya en el conocimiento detallado de los equilibrios en la disolución. Los iones hidronio en la disolución provienen de dos fuentes: la disociación de HA y la disociación del agua. La concentración total de H_3O^+ es entonces la suma de las concentraciones de H_3O^+ que provienen de estas dos fuentes, o:

$$[H_3O^+] = [H_3O^+]_{HA} + [H_3O^+]_{H_2O}$$

En el equilibrio anterior, la concentración de iones hidronio que proviene de la disociación del ácido $[H_3O^+]_{HA}$ es igual a $[A^-]$, y la concentración de iones hidronio provenientes del agua $[H_3O^+]_{H_2O}$ es igual a $[OH^-]$; por lo tanto, se tiene:

$$[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$$

Este tipo de expresión de balance de masa se conoce comúnmente como **ecuación de balance de protones** porque toma en cuenta todas las fuentes de protones. Como podemos observar, esta última ecuación es muy útil e interesante, ya que demuestra la conservación de otra magnitud, la carga.

En los ejemplos 11.1 y 11.2, se consideran las expresiones de balance de masa para dos sales insolubles en la presencia de otros solutos que podrían afectar la solubilidad de dichas sales.

❮ Escribir ecuaciones de balance de masa puede ser tan sencillo como en el caso del ácido débil que se ha descrito. En disoluciones complejas que contienen muchos solutos que participan en diferentes equilibrios, esta tarea puede ser bastante compleja.

EJEMPLO 11.1

Escriba las expresiones de balance de masa para una disolución de HCl 0.0100 M que está en equilibrio con un exceso de $BaSO_4$ sólido.

Solución

Como se muestra en las ecuaciones 11.1, 11.2 y 11.3, hay tres equilibrios en esta disolución:

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$SO_4^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HSO_4^- + H_2O$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Dado que la única fuente de las dos especies sulfato es el $BaSO_4$ disuelto, la concentración del ion bario debe ser igual a la concentración total de las especies que contienen sulfato; por lo tanto, la primera ecuación de balance de masa se puede escribir de la siguiente manera:

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-]$$

De acuerdo con la segunda reacción, los iones hidronio en la disolución se encuentran libres como H_3O^+ o reaccionan con el SO_4^{2-} para formar HSO_4^-. Esto se puede expresar de la siguiente manera:

$$[H_3O^+]_{tot} = [H_3O^+] + [HSO_4^-]$$

(continúa)

❮ Para una sal poco soluble con una estequiometría 1:1, la concentración de equilibrio del catión es igual a la concentración de equilibrio del anión. Esta igualdad es la expresión de balance de masa. Para aquellos aniones que se pueden protonar, la concentración de equilibrio del catión es igual a la suma de las concentraciones de las diferentes formas de aniones que se pueden formar.

donde $[H_3O^+]_{tot}$ es la concentración de iones hidronio de todas las fuentes y $[H_3O^+]$ es la concentración de equilibrio de iones hidronio libres. Los protones que contribuyen a $[H_3O^+]_{tot}$ provienen de dos fuentes: de HCl acuoso y de la disociación del agua. En este ejemplo se refiere a la concentración de ion hidronio proveniente de la disociación completa del HCl como $[H_3O^+]_{HCl}$ y a la concentración de ion hidronio proveniente de la autoprotólisis del agua como $[H_3O^+]_{H_2O}$. Por lo tanto, la concentración total del ion hidronio es:

$$[H_3O^+]_{tot} = [H_3O^+]_{HCl} + [H_3O^+]_{H_2O}$$

tomando en cuenta lo anterior se tiene:

$$[H_3O^+]_{tot} = [H_3O^+] + [HSO_4^-] = [H_3O^+]_{HCl} + [H_3O^+]_{H_2O}$$

Pero $[H_3O^+]_{HCl} = c_{HCl}$, y dado que la única fuente de iones hidróxido es la disociación del agua, también se puede escribir que $[H_3O^+]_{H_2O} = [OH^-]$. Al sustituir estas dos cantidades en la ecuación anterior se obtiene:

$$[H_3O^+]_{tot} = [H_3O^+] + [HSO_4^-] = c_{HCl} + [OH^-]$$

y la ecuación de balance de masa se puede expresar como:

$$[H_3O^+] + [HSO_4^-] = 0.0100 + [OH^-]$$

EJEMPLO 11.2

Escriba las expresiones de balance de masa para el sistema que se forma cuando una disolución de NH_3 0.010 M se satura con el ligeramente soluble AgBr.

Solución

En este ejemplo, las ecuaciones para el equilibrio en la disolución son:

$$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$$

$$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+$$

$$Ag(NH_3)^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

En esta disolución, el AgBr es la única fuente de Br^-, Ag^+, $Ag(NH_3)^+$ y $Ag(NH_3)_2^+$. A medida que el AgBr se disuelve, aparecen los iones plata y bromuro en una relación 1:1. Mientras el ion Ag^+ reacciona con el amonio para formar $Ag(NH_3)^+$, el ion bromuro aparece únicamente como Br^-; por lo tanto, la primera ecuación de balance de masa es:

$$[Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = [Br^-]$$

donde los términos entre corchetes son las concentraciones de las especies molares. También se sabe que la única fuente de especies que contienen amonio es el NH_3 0.010 M; por lo tanto,

$$c_{NH_3} = [NH_3] + [NH_4^+] + [Ag(NH_3)^+] + 2[Ag(NH_3)_2^+] = 0.010\ M$$

Para las sales ligeramente solubles con estequiometría distinta de 1:1, las expresiones de balance de masa se obtienen al multiplicar la concentración de uno de los iones por la relación estequiométrica. Por ejemplo, en una disolución saturada con PbI_2, la concentración del ion yoduro es dos veces más grande que la del ion Pb^{2+}. Esto es:

$$[I^-] = 2[Pb^{2+}]$$

Como se puede apreciar en la ecuación anterior, aparecen dos iones yoduro en la disolución por cada ion plomo(II) que aparece. Recuerde que es precisamente por esta razón que se debe multiplicar $[Pb^{2+}]$ por dos para establecer la igualdad.

El coeficiente 2 en esta ecuación surge porque el $Ag(NH_3)_2^+$ contiene dos moléculas de amonio. A partir de los últimos dos equilibrios, se puede observar que se forma un ion hidróxido por cada ion de NH_4^+ y cada ion hidronio. Por lo tanto,

$$[OH^-] = [NH_4^+] + [H_3O^+]$$

11A.2 Ecuación de balance de carga

Las disoluciones de electrolitos son eléctricamente neutras, aunque puedan contener varios moles por litro de iones con carga. Estas disoluciones son eléctricamente neutras porque su *concentración molar de cargas positivas* siempre es igual a *su concentración molar de cargas negativas*. En otras palabras, para cualquier disolución que contenga electrolitos se puede escribir:

$$\text{Núm. de moles/L de cargas positivas} = \text{núm. de moles/L de cargas negativas}$$

Esta ecuación representa la condición de balance de carga y es llamada **ecuación de balance de carga**. Para que se pueda utilizar esta igualdad en cálculos de equilibrio, se debe expresar en términos de concentraciones molares de las especies que tienen carga en la disolución.

¿Qué tanta carga aporta 1 mol de Na^+ a una disolución? ¿Y si se trata de 1 mol de Mg^{2+} o 1 mol de PO_4^{3-}? La concentración de la carga aportada por un ion a una disolución es igual a la concentración molar de ese ion multiplicado por su carga. Por lo tanto, la concentración molar de cargas positivas en una disolución debida a la presencia de iones sodio es igual a la concentración molar de iones sodio:

$$\frac{\text{mol de carga positiva}}{\text{L}} = \frac{1\,\text{mol de carga positiva}}{\cancel{\text{mol Na}^+}} \times \frac{\cancel{\text{mol Na}^+}}{\text{L}}$$
$$= 1 \times [Na^+]$$

Siempre recuerde que las ecuaciones de balance de carga se basan en la igualdad en *concentraciones molares de carga*; para obtener la concentración de un ion se debe multiplicar la concentración molar del ion por su carga.

La concentración de cargas positivas debida a los iones magnesio es:

$$\frac{\text{mol de carga positiva}}{\text{L}} = \frac{2\,\text{mol de carga positiva}}{\cancel{\text{mol Mg}^{2+}}} \times \frac{\cancel{\text{mol Mg}^{2+}}}{\text{L}}$$
$$= 2 \times [Mg^{2+}]$$

dado que cada mol de ion magnesio aporta 2 mol de carga positiva a la disolución. De manera similar, se puede escribir para el ion fosfato:

$$\frac{\text{mol de carga negativa}}{\text{L}} = \frac{3\,\text{mol de carga negativa}}{\cancel{\text{mol PO}_4^{3-}}} \times \frac{\cancel{\text{mol PO}_4^{3-}}}{\text{L}}$$
$$= 3 \times [PO_4^{3-}]$$

Para algunos sistemas, no se puede escribir una ecuación de balance de carga útil ya que no hay suficiente información disponible o porque la ecuación de balance de carga es igual a las ecuaciones de balance de masa.

Ahora se considerará la manera en la que se escribiría una ecuación de balance de carga para una disolución de cloruro de sodio 0.100 M. Las cargas positivas en esta disolución son aportadas por el ion Na^+ y por el ion H_3O^+ (proveniente de la disociación del agua). Las cargas negativas vienen del Cl^- y del OH^-. Las concentraciones de cargas positivas y negativas son:

$$\text{mol/L de cargas positivas} = [Na^+] + [H_3O^+] = 0.100 + 1 \times 10^{-7}$$
$$\text{mol/L de cargas negativas} = [Cl^-] + [OH^-] = 0.100 + 1 \times 10^{-7}$$

En estos ejemplos las concentraciones de equilibrio para $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ son cercanas a 1×10^{-7} M; estas concentraciones pueden cambiar si se involucra otro equilibrio.

La ecuación de balance de carga se escribe igualando las concentraciones de cargas positivas y negativas:

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-] = 0.100 + [OH^-]$$

Ahora considere una disolución que tiene una concentración analítica de cloruro de magnesio 0.100 M. En este ejemplo, las concentraciones positivas y negativas están dadas por:

$$\text{mol/L de cargas positivas} = 2[Mg^{2+}] + [H_3O^+] = 2 \times 0.100 + [H_3O^+]$$

$$\text{mol/L de cargas negativas} = [Cl^-] + [OH^-] = 2 \times 0.100 + [OH^-]$$

En la primera ecuación, la concentración molar del ion magnesio se multiplica por 2 (2×0.100) debido a que 1 mol de ese ion contribuye con 2 mol de carga positiva a la disolución. En la segunda ecuación, la concentración molar del ion cloruro es dos veces la concentración del cloruro de magnesio, o 2×0.100. Para obtener la ecuación de balance de carga, se iguala la concentración de cargas positivas con la concentración de cargas negativas para obtener:

$$2[Mg^{2+}] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-] = 0.200 + [OH^-]$$

Para una disolución neutra, $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ son muy pequeñas ($\approx 1 \times 10^{-7}$ M) e iguales, por lo que se puede simplificar la ecuación de balance de carga a:

$$2[Mg^{2+}] \approx [Cl^-] = 0.200 \text{ M}$$

EJEMPLO 11.3

Escriba una ecuación de balance de carga para el sistema mostrado en el ejemplo 11.2.

Solución

$$[Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2{}^+] + [H_3O^+] + [NH_4{}^+] = [OH^-] + [Br^-]$$

EJEMPLO 11.4

Escriba una ecuación de balance de carga para una disolución acuosa que contiene NaCl, $Ba(ClO_4)_3$ y $Al_2(SO_4)_3$.

Solución

$$[Na^+] + [H_3O^+] + 2[Ba^{2+}] + 3[Al^{3+}] =$$
$$[ClO_4{}^-] + [NO_3{}^-] + 2[SO_4{}^{2-}] + [HSO_4{}^-] + [OH^-]$$

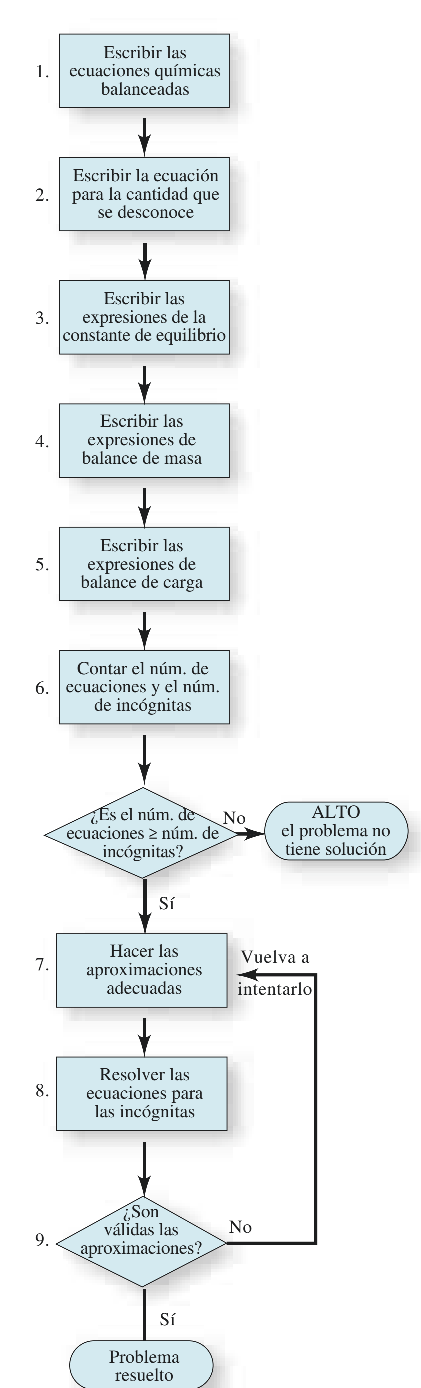


Figura 11.1 Representación de un método sistemático para resolver problemas de equilibrios múltiples.

11A.3 Pasos para resolver problemas con equilibrios múltiples

Paso 1. Escriba un conjunto de ecuaciones químicas balanceadas para todos los equilibrios pertinentes.

Paso 2. Exprese la cantidad buscada en términos de concentraciones de equilibrio.

Paso 3. Enuncie las expresiones de la constante de equilibrio para todos los equilibrios escritos en el paso 1 y encuentre los valores numéricos para las constantes en las tablas de constantes de equilibrio.

Paso 4. Escriba las expresiones de balance de masa para el sistema.

Paso 5. Si es posible, escriba una expresión de balance de carga para el sistema.

Paso 6. Cuente el número de concentraciones desconocidas en las ecuaciones desarrolladas en los pasos 3, 4 y 5, y compare este número con el número de ecuaciones independientes. El paso 6 es un paso crítico, porque muestra si el problema tiene una solución exacta posible. Si el número de incógnitas es igual al número de ecuaciones, el problema se reduce a una resolución meramente *algebraica*. En otras palabras, se pueden obtener respuestas si se tiene suficiente perseverancia. Por otro lado, si no hay ecuaciones suficientes aun después de hacer aproximaciones, el problema debe ser abandonado. Si se ha planteado un número suficiente de ecuaciones, proceda ya sea al paso 7*a* o 7*b*.

Paso 7*a*. Lleve a cabo las aproximaciones adecuadas para reducir el número de concentraciones de equilibrio desconocidas y, por lo tanto, el número de ecuaciones necesarias para obtener una respuesta, tal como se definió en el paso 2. Proceda a los pasos 8 y 9.

Paso 7*b*. Resuelva las ecuaciones simultáneas para las concentraciones requeridas en el paso dos; apóyese en un programa de computadora.

Paso 8. Resuelva las ecuaciones algebraicas simplificadas de manera manual para obtener concentraciones provisionales para las especies en la disolución.

Paso 9. Revise la validez de las aproximaciones.

Los pasos anteriores se ilustran en la **figura 11.1**.

No pierda tiempo empezando a resolver las ecuaciones algebraicas en un cálculo de equilibrio hasta que esté absolutamente seguro de que se tienen suficientes ecuaciones independientes para resolver el problema.

11A.4 Utilización de aproximaciones para resolver cálculos de equilibrio

Cuando se completa el paso 6 del método sistemático, se tiene un problema *matemático* en el que se tienen que resolver varias ecuaciones no lineales de manera simultánea. Este trabajo requiere un programa de computadora adecuado, o bien, que se hagan aproximaciones para disminuir el número de incógnitas y de ecuaciones. En esta sección se considera en términos generales la manera en la que las ecuaciones que describen relaciones de equilibrio se pueden simplificar por medio de aproximaciones adecuadas.

Tenga en mente que *solo* las ecuaciones de balance de masa y de balance de carga se pueden simplificar dado que los términos de concentración únicamente aparecen en estas ecuaciones como sumas o restas, en vez de aparecer como productos o cocientes. Siempre es posible considerar que uno (o más) de los términos en una suma o en una resta es mucho más pequeño que los otros de tal manera que puede ser ignorado sin afectar la igualdad de manera significativa. Sin embargo, estimar que un término de concentración en una expresión de equilibrio constante es igual a cero hace que la expresión pierda sentido.

Se pueden hacer aproximaciones únicamente en las ecuaciones de balance de carga y de balance de masa, nunca en las expresiones de constante de equilibrio.

Para estimar que un término dado en una ecuación de balance de masa o de carga es lo suficientemente pequeño para ser despreciado es necesario conocer la química del sistema. Por ejemplo, en una disolución que contiene una concentración razonable de un ácido, la concentración de hidróxido es despreciable con respecto a otras especies en la disolución. Por lo tanto, el término para la concentración de hidróxido puede ser despreciado en una expresión de balance de masa o carga sin introducir errores en los cálculos.

Es importante no preocuparse por el hecho de que las aproximaciones en el paso 7*a* puedan llevar a errores graves en los resultados calculados. Los analistas con experiencia tienen las mismas dudas que los novatos al hacer aproximaciones para simplificar los cálculos de equilibrio. Sin embargo, hacen estas aproximaciones sin miedo debido a que saben que los efectos de una suposición inválida se revelarán con el tiempo a medida que se completa el cálculo (véase el ejemplo 11.6). Es una buena idea probar suposiciones cuestionables de manera temprana al resolver un problema. Si la suposición produce un error inadmisible

No tema hacer suposiciones mientras trata de resolver un problema de equilibrio. Si la suposición no es válida, lo sabrá en el momento en el que obtenga una respuesta aproximada.

(el cual generalmente es fácil de reconocer), hay que volver a hacer los cálculos sin la suposición equivocada para llegar a una respuesta tentativa. Generalmente, es más eficiente probar una suposición equivocada al principio del problema para evitar hacer cálculos más laboriosos y que consuman más tiempo por no haber hecho la suposición.

11A.5 Uso de programas de computadora para resolver problemas de equilibrio múltiple

Hasta ahora se ha estudiado que, si se conocen todos los equilibrios químicos en un sistema, es posible escribir el sistema de ecuaciones correspondiente para calcular las concentraciones de todas las especies en el sistema. Aunque el método sistemático proporciona los medios necesarios para resolver problemas de equilibrio muy complejos, puede ser tedioso y consumir mucho tiempo, especialmente cuando se debe resolver un sistema para varios conjuntos de condiciones experimentales. Por ejemplo, si se desea encontrar la solubilidad del cloruro de plata como función de la concentración de cloruro añadida, el sistema de cinco ecuaciones y cinco incógnitas debe ser resuelto de manera repetida para cada concentración de cloruro distinta (véase el ejemplo 11.9).

Existen varios paquetes de software que son útiles para resolver de manera rigurosa varias ecuaciones no lineales de manera simultánea. Tres de estos programas son Mathcad, Mathematica y Excel.

En la actualidad existe un gran número de aplicaciones de software poderosas y útiles para **resolver** ecuaciones. Estas aplicaciones incluyen Mathcad, Mathematica, MATLAB, TK, Solver y Excel, entre muchas otras. Una vez que se ha planteado un sistema de ecuaciones, éstas pueden resolverse de manera sistemática para muchos conjuntos distintos de condiciones. Más aún, la exactitud de las resoluciones para las ecuaciones se puede controlar escogiendo de manera adecuada los parámetros utilizados por el programa. La capacidad de resolución de ecuaciones de estas aplicaciones aunada a sus capacidades gráficas permite resolver sistemas complejos de ecuaciones y presentan los resultados de manera gráfica. De esta manera, se pueden explorar muchos tipos distintos de sistemas de manera rápida y eficiente, desarrollando así la intuición química con base en los resultados.

Sin embargo, se debe tener cuidado. Los programas para resolver ecuaciones requieren muchas veces estimados iniciales de las soluciones para resolver sistemas de ecuaciones. Para proporcionarle estos estimados al programa, se debe pensar en la química del sistema un poco antes de resolver las ecuaciones, y se deben revisar las soluciones de manera que se pueda estar seguro de que tienen sentido químico.

Por otro lado, las computadoras *no saben química*. Una computadora va a encontrar las respuestas para las ecuaciones introducidas de manera sistemática con base en los estimados que se le proporcionen. Si se cometen errores en las ecuaciones, las aplicaciones de software pueden, en algunas ocasiones, marcar dichos errores con base en distintas restricciones matemáticas, pero no encontrarán errores en la química. Si un programa no encuentra la solución para un conjunto de ecuaciones, es probable que se haya incurrido en un error en los estimados iniciales. Es bueno ser escéptico con respecto a los resultados obtenidos con ayuda de una computadora y se deben respetar las limitaciones del software. Cuando se usan sabiamente, las aplicaciones de computadora pueden representar una ayuda maravillosa en el estudio de equilibrios químicos. En el capítulo 6 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry,* 2a. ed.* se encontrarán algunos ejemplos sobre el uso de Excel para resolver sistemas de ecuaciones parecidos a los que se encuentran en este capítulo.

11B CÁLCULOS DE SOLUBILIDAD EMPLEANDO EL MÉTODO SISTEMÁTICO

En estas secciones se ilustra el método sistemático con ejemplos sobre la solubilidad de precipitados bajo distintas condiciones. En capítulos posteriores se aplica el método a otros tipos de equilibrios.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

11B.1 La solubilidad de hidróxidos metálicos

En los ejemplos 11.5 y 11.6 se calculan las solubilidades de dos hidróxidos metálicos. Estos ejemplos ilustran la manera de hacer aproximaciones y demostrar su validez.

EJEMPLO 11.5

Calcule la solubilidad molar para $Mg(OH)_2$ en agua.

Solución

Paso 1. Escriba las ecuaciones pertinentes para los equilibrios. Se deben considerar dos equilibrios:

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Paso 2. Defina las incógnitas. Dado que se forma 1 mol de Mg^{2+} por cada mol de $Mg(OH)_2$ disuelto,

$$\text{solubilidad } Mg(OH)_2 = [Mg^{2+}]$$

Paso 3. Escriba todas las expresiones de la constante de equilibrio.

$$K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 7.1 \times 10^{-12} \quad (11.5)$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14} \quad (11.6)$$

Paso 4. Escriba las expresiones de balance de masa. Como se demostró con las dos ecuaciones de equilibrio, hay dos fuentes de iones hidróxido: el $Mg(OH)_2$ y el H_2O. La concentración de ion hidróxido que resulta de la disociación del $Mg(OH)_2$ es el doble de la concentración de ion magnesio, y la concentración de ion hidróxido proveniente de la disociación del agua es igual a la concentración de ion hidronio. Por lo tanto,

$$[OH^-] = 2[Mg^{2+}] + [H_3O^+] \quad (11.7)$$

❮ Para llegar a la ecuación 11.7, se ha razonado que si $[OH^-]_{H_2O}$ y $[OH^-]_{Mg(OH)_2}$ son las concentraciones de OH^- que se producen a partir de H_2O y Mg(OH)2, respectivamente, entonces

$$[OH^-]_{H_2O} = [H_3O^+]$$

$$[OH^-]_{Mg(OH)_2} = 2[Mg^{2+}]$$

$$[OH^-]_{total} = [OH^-]_{H_2O} + [OH^-]_{Mg(OH)_2} = [H_3O^+] + 2[Mg^{2+}]$$

Paso 5. Escriba la expresión de balance de carga.

$$[OH^-] = 2[Mg^{2+}] + [H_3O^+] \quad (11.8)$$

Note que esta ecuación es idéntica a la ecuación 11.7. En general, la ecuación de balance de masa para un sistema es igual a la ecuación de balance de carga.

Paso 6. Cuente el número de ecuaciones independientes y el número de incógnitas. Se han desarrollado tres ecuaciones algebraicas independientes (ecuaciones 11.5, 11.6 y 11.7) y se tienen tres incógnitas ($[Mg^{2+}]$, $[OH^-]$ y $[H_3O^+]$). Por lo tanto, el problema se pude resolver de manera rigurosa.

Paso 7*a*. Haga aproximaciones. Se pueden hacer aproximaciones únicamente en la ecuación 11.7. Dado que la constante del producto de solubilidad para el $Mg(OH)_2$ es relativamente grande, la disolución será ligeramente básica. Por lo tanto, es razonable considerar que $[H_3O^+] \ll [OH^-]$. La ecuación 11.7 se simplifica entonces a:

$$2[Mg^{2+}] \approx [OH^-]$$

(continúa)

Paso 8. **Resuelva las ecuaciones.** Al sustituir la ecuación 11.8 en la ecuación 11.5 se obtiene:

$$[Mg^{2+}](2[Mg^{2+}])^2 = 7.1 \times 10^{-12}$$

$$[Mg^{2+}]^3 = \frac{7.1 \times 10^{-12}}{4} = 1.78 \times 10^{-12}$$

$$[Mg^{2+}] = \text{solubilidad} = (1.78 \times 10^{-12})^{1/3} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ o } 1.2 \times 10^{-4}\text{ M}$$

Paso 9. **Revise las suposiciones.** Al sustituir en la ecuación 11.8 se obtiene

$$[OH^-] = 2 \times 1.21 \times 10^{-4} = 2.42 \times 10^{-4}\text{ M}$$

y, a partir de la ecuación 11.6,

$$[H_3O^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{2.42 \times 10^{-4}} = 4.1 \times 10^{-11}\text{ M}$$

Por lo tanto, la suposición de que $[H_3O^+] \ll [OH^-]$ es válida.

EJEMPLO 11.6

Calcule la solubilidad del $Fe(OH)_3$ en agua.

Solución

Utilizando el método sistemático usado en el ejemplo 11.5, se escribe

Paso 1. **Escriba las ecuaciones pertinentes para los equilibrios**.

$$Fe(OH)_3(s) \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Paso 2. **Defina las incógnitas**

$$\text{solubilidad} = [Fe^{3+}]$$

Paso 3. **Escriba todas las expresiones de la constante de equilibrio**

$$K_{ps} = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14}$$

Pasos 4 y 5. **Escriba las expresiones de balance de masa y de balance de carga.** Al igual que en el ejemplo 11.5, las ecuaciones de balance de masa y de balance de carga son idénticas, esto es:

$$[OH^-] = 3[Fe^{3+}] + [H_3O^+]$$

Paso 6. **Cuente el número de ecuaciones independientes y el número de incógnitas.** Se puede observar que se tienen ecuaciones suficientes para calcular las tres incógnitas.

Paso 7a. Haga aproximaciones. Igual que en ejemplo 11.5, se considera que $[H_3O^+]$ es muy pequeño, por lo que se tiene que $[H_3O^+] \ll 3[Fe^{3+}]$.

$$3[Fe^{3+}] \approx [OH^-]$$

Paso 8. Resuelva las ecuaciones. Sustituyendo $[OH^-] = 3[Fe^{3+}]$ en la expresión del producto de solubilidad se obtiene:

$$[Fe^{3+}](3[Fe^{3+}])^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$[Fe^{3+}] = \left(\frac{2 \times 10^{-39}}{27}\right)^{1/4} = 9 \times 10^{-11}$$

$$\text{solubilidad} = [Fe^{3+}] = 9 \times 10^{-11}\ \text{M}$$

Paso 9. Compruebe la suposición. A partir de la suposición que se hizo en el paso 7, se puede calcular un valor provisional para $[OH^-]$:

$$[OH^-] \approx 3[Fe^{3+}] = 3 \times 9 \times 10^{-11} = 3 \times 10^{-10}\ \text{M}$$

Utilizando este valor de $[OH^-]$ para calcular un valor *provisional* para $[H_3O^+]$ se tiene:

$$[H_3O^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{3 \times 10^{-10}} = 3 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

Pero 3×10^{-5} no es mucho más pequeño que tres veces el valor provisional de $[Fe^{3+}]$. Esta discrepancia significa que la suposición era inválida y que los valores provisionales para $[Fe^{3+}]$, $[OH^-]$ y $[H_3O^+]$ presentan un error significativo; por lo tanto, se regresa al paso 7*a* y se considera que:

$$3[Fe^{3+}] \ll [H_3O^+]$$

Ahora, la expresión de balance de masa se transforma en:

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

Sustituyendo esta igualdad en la expresión para K_w se obtiene:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1.00 \times 10^{-7}\ \text{M}$$

Sustituyendo este número en la expresión del producto de solubilidad desarrollada en el paso 3 se obtiene:

$$[Fe^{3+}] = \frac{2 \times 10^{-39}}{(1.00 \times 10^{-7})^3} = 2 \times 10^{-18}\ \text{M}$$

Dado que $[H_3O^+] = [OH^-]$, suponer que $3\,[Fe^{3+}] \ll [OH^-]$ o $3 \times 2 \times 10^{-18} \ll 10^{-7}$. Por lo tanto, la suposición es válida y se puede escribir:

$$\text{solubilidad} = 2 \times 10^{-18}\ \text{M}$$

Observe que una suposición inválida introduce un error muy grande (¡de magnitud de aproximadamente 8 órdenes!).

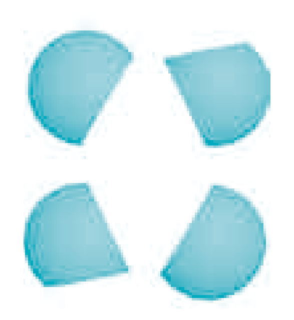
11B.2 El efecto del pH en la solubilidad

Todos los precipitados que contienen un anión, que es la base conjugada de un ácido débil, son más solubles a valores de pH bajos que a valores de pH altos.

La solubilidad de precipitados que contienen un anión con propiedades básicas, un catión con propiedades ácidas o ambos, depende del pH.

Cálculos de solubilidad cuando el pH es constante

Las precipitaciones analíticas se llevan a cabo de manera común en disoluciones amortiguadas en las cuales el pH se mantiene a un valor predeterminado y conocido. Los cálculos de solubilidad en estas condiciones se ilustran en el siguiente ejemplo.



Estructura molecular del ácido oxálico. Este se encuentra de manera natural en muchas plantas en forma de una sal de sodio o de potasio, y en los mohos en forma de sal de calcio. La sal de sodio se utiliza como estándar primario en la valoración redox (véase el capítulo 20). El ácido se usa ampliamente en la industria de los colorantes; como agente limpiador en una variedad de aplicaciones, incluyendo la limpieza y restauración de superficies de madera; en la industria de la cerámica; en la metalurgia; en la industria del papel; y en la fotografía. Es venenoso si se ingiere y puede causar gastroenteritis grave y daño renal. Se puede preparar al hacer pasar monóxido de carbono a través de hidróxido de sodio.

EJEMPLO 11.7

Calcule la solubilidad molar del oxalato de calcio en una disolución que ha sido amortiguada de tal manera que su pH es constante y es igual a 4.00.

Solución

Paso 1. Escriba los equilibrios pertinentes

$$CaC_2O_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \tag{11.9}$$

Los iones oxalato reaccionan con el agua para formar $HC_2O_4^-$ y $H_2C_2O_4$. Por lo tanto, hay tres equilibrios más presentes en esta disolución.

$$H_2C_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HC_2O_4^- \tag{11.10}$$

$$HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2O_4^{2-} \tag{11.11}$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Paso 2. Defina las incógnitas. El oxalato de calcio es un electrolito fuerte de tal manera que su concentración molar analítica es igual a la concentración de ion calcio en equilibrio, esto es:

$$\text{solubilidad} = [Ca^{2+}] \tag{11.12}$$

Paso 3. Escriba todas las expresiones de la constante de equilibrio.

$$[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = K_{ps} = 1.7 \times 10^{-9} \tag{11.13}$$

$$\frac{[H_3O^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = K_1 = 5.60 \times 10^{-2} \tag{11.14}$$

$$\frac{[H_3O^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = K_2 = 5.42 \times 10^{-5} \tag{11.15}$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

Paso 4. Expresiones de balance de masa. Dado que el CaC_2O_4 es la única fuente de iones Ca^{2+} y de las tres especies de oxalato:

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] = \text{solubilidad} \tag{11.16}$$

Dado que el problema menciona que el pH es de 4.00, se puede escribir también:

$$[H_3O^+] = 1.00 \times 10^{-4} \text{ y } [OH^-] = K_w/[H_3O^+] = 1.00 \times 10^{-10}$$

Paso 5. Escriba la expresión de balance de carga. Se necesita una **disolución amortiguadora** para mantener el pH a 4.00. La disolución amortiguadora seguramente consiste en un ácido débil HA y de su base conjugada A^-. La naturaleza de estas especies, así como su concentración, no fue especificada, de tal manera que no se tiene información suficiente para escribir la ecuación de balance de carga.

Una **disolución amortiguadora** mantiene el pH de una disolución prácticamente constante (véase el capítulo 9).

Paso 6. Cuente el número de ecuaciones independientes y de incógnitas. Se tienen cuatro incógnitas ($[Ca^{2+}]$, $[C_2O_4^{2-}]$, $[HC_2O_4^-]$ y $[H_2C_2O_4]$), así como cuatro relaciones algebraicas independientes (ecuaciones 11.13, 11.14, 11.15 y 11.16). Por lo tanto, se puede obtener una solución exacta y el problema se reduce a un problema algebraico.

Paso 7a. Haga aproximaciones. En este caso, es relativamente fácil resolver el sistema de ecuaciones de manera exacta; por lo tanto, no se necesitan aproximaciones.

Paso 8. Resuelva las ecuaciones. Una manera conveniente de resolver el problema es sustituir las ecuaciones 11.14 y 11.15 en la ecuación 11.16 de tal manera que se obtenga una relación entre $[Ca^{2+}]$, $[C_2O_4^{2-}]$ y $[H_3O^+]$. Por lo tanto, se reordena la ecuación 11.15 para obtener:

$$[HC_2O_4^-] = \frac{[H_3O^+][C_2O_4^{2-}]}{K_2}$$

Al sustituir los valores numéricos para $[H_3O^+]$ en K_2 se obtiene:

$$[HC_2O_4^-] = \frac{1.00 \times 10^{-4}[C_2O_4^{2-}]}{5.42 \times 10^{-5}} = 1.85[C_2O_4^{2-}]$$

Al sustituir esta relación en la ecuación 11.14 y reordenarla se obtiene:

$$[H_2C_2O_4] = \frac{[H_3O^+][C_2O_4^{2-}] \times 1.85}{K_1}$$

Sustituir los valores numéricos de $[H_3O^+]$ en K_1 produce:

$$[H_2C_2O_4] = \frac{1.85 \times 10^{-4}[C_2O_4^{2-}]}{5.60 \times 10^{-2}} = 3.30 \times 10^{-3}[C_2O_4^{2-}]$$

Sustituir estas expresiones para $[HC_2O_4^-]$ y $[H_2C_2O_4]$ en la ecuación 11.16 produce:

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + 1.85[C_2O_4^{2-}] + 3.30 \times 10^{-3}[C_2O_4^{2-}]$$
$$= 2.85[C_2O_4^{2-}]$$

o $$[C_2O_4^{2-}] = [Ca^{2+}]/2.85$$

(continúa)

Sustituyendo en la ecuación 11.13 se obtiene:

$$\frac{[Ca^{2+}][Ca^{2+}]}{2.85} = 1.7 \times 10^{-9}$$

$$[Ca^{2+}] = \text{solubilidad} = \sqrt{2.85 \times 1.7 \times 10^{-9}} = 7.0 \times 10^{-5}\ M$$

Cálculos de solubilidad cuando el pH es variable

Calcular la solubilidad de un precipitado como el oxalato de calcio en una disolución en la que el pH no es fijo ni conocido es mucho más complicado que en el ejemplo que se acaba de mostrar. Por lo tanto, para determinar la solubilidad del CaC_2O_4 en agua pura, se debe tomar en cuenta el cambio en los iones OH^- y H_3O^+ que acompañan el proceso de disolución. En este ejemplo hay cuatro equilibrios que se deben tomar en cuenta:

$$CaC_2O_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$$
$$C_2O_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HC_2O_2^{-} + OH^-$$
$$HC_2O_4^{-} + H_2O \rightleftharpoons H_2C_2O_4 + OH^-$$
$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

En comparación con el ejemplo 11.7, la concentración del ion hidróxido es una incógnita en este ejemplo; por lo tanto, se debe plantear una ecuación algebraica adicional para calcular la solubilidad del oxalato de calcio.

No es difícil escribir las seis ecuaciones algebraicas que se requieren para calcular la solubilidad del oxalato de calcio (véase el artículo 11.1). Sin embargo, resolver de manera manual estas seis ecuaciones es tedioso y requiere de mucho tiempo.

ARTÍCULO 11.1

Expresiones algebraicas necesarias para calcular la solubilidad de CaC_2O_4 en agua

Como se mostró en el ejemplo 11.7, la solubilidad es igual a la concentración del catión, $[Ca^{2+}]$.

$$\text{solubilidad} = [Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^{-}] + [H_2C_2O_4]$$

En este caso, sin embargo, se debe tomar en cuenta un equilibrio adicional: la disociación del agua. Las expresiones de la constante de equilibrio para los cuatro equilibrios serían entonces:

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 1.7 \times 10^{-9} \qquad (11.17)$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^{-}]} = 5.42 \times 10^{-5} \qquad (11.18)$$

$$K_1 = \frac{[H_3O^+][HC_2O_4^{2-}]}{[H_2C_2O_4]} = 5.60 \times 10^{-2} \qquad (11.19)$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14} \qquad (11.20)$$

La ecuación de balance de masa es:

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^{-}] + [H_2C_2O_4] \qquad (11.21)$$

La ecuación de balance de carga es:

$$2[Ca^{2+}] + [H_3O^+] = 2[C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [OH^-] \qquad (11.22)$$

Ahora se tienen seis incógnitas ($[Ca^{2+}]$, $[C_2O_4^{2-}]$, $[HC_2O_4^-]$ y $[H_2C_2O_4]$, $[H_3O^-]$ y $[OH^-]$, y seis ecuaciones (de la 11.17 a la 11.22). Por lo tanto, en principio, el problema se puede resolver de manera exacta.

11B.3 El efecto de solutos sin disociar en los cálculos de precipitación

Hasta ahora se han considerado únicamente aquellos solutos que se disocian completamente cuando se disuelven en medios acuosos. Sin embargo, hay sustancias inorgánicas, como el sulfato de calcio y los haluros de plata, que actúan como electrolitos débiles y solo se disocian de manera parcial en agua. Por ejemplo, una disolución saturada de cloruro de plata contiene cantidades significativas de moléculas de cloruro de plata sin disociar, así como iones plata y cloruro. En este caso, se requieren dos equilibrios para describir el sistema:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons AgCl(ac) \qquad (11.23)$$

$$AgCl(ac) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \qquad (11.24)$$

La constante de equilibrio para la primera reacción adopta la siguiente forma:

$$\frac{[AgCl(ac)]}{[AgCl(s)]} = K$$

donde el numerador es la concentración de especies sin disociar *en la disolución* y el denominador es la concentración de cloruro de plata *en la fase sólida*. Sin embargo, el último término es una constante (página 208), por lo que la ecuación se puede escribir:

$$[AgCl(ac)] = K[AgCl(s)] = K_s = 3.6 \times 10^{-7} \qquad (11.25)$$

donde K es la constante para el equilibrio que se muestra en la ecuación 11.23. A partir de esta ecuación es evidente que a una temperatura dada, la concentración del cloruro de plata no disociado es constante e *independiente* de la concentración de los iones cloruro y plata.

La constante de equilibrio K_d para la reacción de disociación (ecuación 11.24) es:

$$\frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl(ac)]} = K_d = 5.0 \times 10^{-4} \qquad (11.26)$$

El producto de estas dos constantes es igual al producto de solubilidad:

$$[Ag^+][Cl^-] = K_d K_s = K_{ps}$$

Como se muestra en el ejemplo 11.8, ambas reacciones, la 11.23 y la 11.24, contribuyen a la solubilidad del cloruro de plata en agua.

EJEMPLO 11.8

Calcule la solubilidad del AgCl en agua destilada.

Solución

$$\text{Solubilidad} = S = [\text{AgCl}(ac)] + [\text{Ag}^+]$$
$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$
$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{ps} = 1.82 \times 10^{-10}$$
$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{1.82 \times 10^{-10}} = 1.35 \times 10^{-5}$$

Al sustituir este valor y el valor de K_s de la ecuación 11.25 se obtiene:

$$S = 1.35 \times 10^{-5} + 3.6 \times 10^{-7} = 1.38 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

Note que despreciar [AgCl(*ac*)] conduce a un error de 2% en este ejemplo.

11B.4 La solubilidad de un precipitado en presencia de agentes complejantes

La solubilidad de un precipitado siempre aumenta en la presencia de agentes complejantes capaces de reaccionar con el catión del precipitado.

La solubilidad de un precipitado puede aumentar de manera drástica en presencia de agentes que forman complejos con el anión o catión del precipitado. Por ejemplo, los iones fluoruro previenen la precipitación cuantitativa de hidróxido de aluminio, aunque la constante del producto de solubilidad de este precipitado es muy pequeña (2×10^{-32}). La causa de este aumento en la solubilidad se puede observar en las siguientes ecuaciones:

$$\text{Al(OH)}_3(s) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$$
$$+$$
$$6\text{F}^-$$
$$\upharpoonleft\downharpoonright$$
$$\text{AlF}_6^{\,3-}$$

El complejo de fluoruro es lo suficientemente estable para permitir que los iones fluoruro compitan de manera exitosa con los iones hidróxido por los iones aluminio.

Muchos precipitados reaccionan con excesos del agente precipitante para formar complejos solubles. En los análisis gravimétricos, si se utiliza reactivo en exceso, esta tendencia puede tener efectos indeseables como reducir la recuperación de analitos. Por ejemplo, la plata se determina por precipitación del ion plata al añadir un exceso de disolución de cloruro de potasio. El efecto del exceso de reactivo es complejo, como se puede observar en el siguiente conjunto de ecuaciones que describen el sistema:

$$\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{AgCl}(ac) \quad (11.27)$$
$$\text{AgCl}(ac) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \quad (11.28)$$
$$\text{AgCl}(s) + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_2^- \quad (11.29)$$
$$\text{AgCl}_2^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_3^{2-} \quad (11.30)$$

Note que el equilibrio 11.28 y, por lo tanto, el equilibrio 11.27 se desplazan a la izquierda cuando se añade ion cloruro, pero los equilibrios 11.29 y 11.40 se desplazan a la derecha bajo la misma circunstancia. La consecuencia de estos efectos opuestos es

que la gráfica de solubilidad del cloruro de plata como función de la concentración de cloruro añadida exhibe un mínimo. El ejemplo 11.9 ilustra la manera en la que este comportamiento se puede describir en términos cuantitativos.

EJEMPLO 11.9

Plantee la ecuación que describe el efecto de la concentración analítica de KCl sobre la solubilidad de AgCl en una disolución acuosa. Calcule la concentración de KCl a la cual la solubilidad es mínima.

Solución

Paso 1. Equilibrios pertinentes. Las ecuaciones 11.27 a 11.30 describen los equilibrios pertinentes.

Paso 2. Definir las incógnitas. La solubilidad molar S del AgCl es igual a la suma de concentraciones de las especies que contienen plata:

$$\text{solubilidad} = S = [\text{AgCl}(ac)] + [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}] \tag{11.31}$$

Paso 3. Expresiones de la constante de equilibrio. Las constantes de equilibrio que están disponibles en la literatura incluyen:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{ps} = 1.82 \times 10^{-10} \tag{11.32}$$

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}(ac)]} = K_d = 3.9 \times 10^{-4} \tag{11.33}$$

$$\frac{[\text{AgCl}_2^-]}{[\text{AgCl}(ac)][\text{Cl}^-]} = K_2 = 2.0 \times 10^{-5} \tag{11.34}$$

$$\frac{[\text{AgCl}_3^{2-}]}{[\text{AgCl}_2^-][\text{Cl}^-]} = K_3 = 1 \tag{11.35}$$

Paso 4. Ecuación de balance de masa.

$$[\text{Cl}^-] = c_{\text{KCl}} + [\text{Ag}^+] - [\text{AgCl}_2^-] - 2[\text{AgCl}_3^{2-}] \tag{11.36}$$

El segundo término en el lado derecho de esta ecuación da la concentración del ion cloruro producido por la disolución del precipitado, y los siguientes dos términos corresponden a la *disminución* en la concentración del ion cloruro que resulta de la formación de dos complejos de cloro a partir del AgCl.

Paso 5. Ecuación de balance de carga. Como en algunos de los ejemplos anteriores, la ecuación de balance de carga es idéntica a la ecuación de balance de masa. Se comienza con la ecuación básica de balance de carga:

$$[\text{K}^+] + [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{AgCl}_2^-] + 2[\text{AgCl}_3^{2-}]$$

Si se sustituye $c_{\text{KCl}} = [\text{K}^+]$ en esta ecuación, se tiene que

$$c_{\text{KCl}} + [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{AgCl}_2^-] + 2[\text{AgCl}_3^{2-}]$$

y

$$[\text{Cl}^-] = c_{\text{KCl}} + [\text{Ag}^+] - [\text{AgCl}_2^-] - 2[\text{AgCl}_3^{2-}]$$

(continúa)

Esta última expresión es idéntica a la ecuación de balance de masa en el paso 4.

Paso 6. Número de ecuaciones e incógnitas. Se tienen cinco ecuaciones (11.32 a 11.36) y cinco incógnitas ($[Ag^+]$, $[AgCl_{(ac)}]$, $[AgCl_2^-]$, $[AgCl_3^{2-}]$ y $[Cl^-]$).

Paso 7*a*. Suposiciones. Se considera que, en un intervalo considerable de concentraciones del ion cloruro, la solubilidad del AgCl es tan pequeña que la ecuación 11.36 puede simplificarse por la suposición de que:

$$[Ag^+] - [AgCl_2^-] - 2[AgCl_3^{2-}] \ll c_{KCl}$$

No se puede estar seguro de que esta suposición sea válida; sin embargo, vale la pena probarla debido a que simplifica en gran medida el problema. Con esta suposición, la ecuación 11.36 se reduce a:

$$[Cl^-] = c_{KCl} \tag{11.37}$$

Paso 8. Solución de ecuaciones. Por comodidad, se multiplican las ecuaciones 11.34 y 11.35 para obtener:

$$\frac{[AgCl_3^{2-}]}{[Cl^-]^2} = K_2K_3 = 2.0 \times 10^{-5} \times 1 = 2.0 \times 10^{-5} \tag{11.38}$$

Para calcular la $[AgCl_{(ac)}]$, se divide la ecuación 11.32 entre la ecuación 11.33 y se reordena:

$$[AgCl(ac)] = \frac{K_{ps}}{K_d} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{3.9 \times 10^{-4}} = 4.7 \times 10^{-7} \tag{11.39}$$

Note que la concentración de estas especies *es constante e independiente de la concentración de cloruro.*

Sustituir las ecuaciones 11.39, 11.32, 11.33 y 11.38 en la ecuación 11.31 permite expresar la solubilidad en términos de la concentración del ion cloruro y las diferentes constantes.

$$S = \frac{K_{ps}}{K_d} + \frac{K_{ps}}{[Cl^-]} + K_2[Cl^-] + K_2K_3[Cl^-]^2 \tag{11.40}$$

Al sustituir la ecuación 11.37 en la ecuación 11.40, se encuentra la relación deseada entre la solubilidad y la concentración analítica de KCl:

$$S = \frac{K_{ps}}{K_d} + \frac{K_{ps}}{c_{KCl}} + K_2c_{KCl} + K_2K_3c_{KCl}^2 \tag{11.41}$$

Para encontrar el mínimo en S, se establece que la derivada de S con respecto a c_{KCl} es igual a cero:

$$\frac{dS}{dc_{KCl}} = 0 = \frac{K_{ps}}{c_{KCl}^2} + K_2 + 2K_2K_3c_{KCl}$$

$$2K_2K_3c_{KCl}^3 + c_{KCl}^2K_2 - K_{ps} = 0$$

Al sustituir valores numéricos se obtiene:

$$(4.0 \times 10^{-5})c_{KCl}^3 + (2.0 \times 10^{-5})c_{KCl}^2 - 1.82 \times 10^{-10} = 0$$

Siguiendo el procedimiento mostrado en el artículo 9.4, se puede resolver esta ecuación por aproximaciones sucesivas para obtener:

$$c_{KCl} = 0.0030 = [Cl^-]$$

Para comprobar la suposición que se hizo anteriormente, se calculan las concentraciones de las diferentes especies. Al sustituir en las ecuaciones 11.32, 11.34 y 11.36 se obtiene:

$$[Ag^+] = (1.82 \times 10^{-10})/0.0030 = 6.1 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$[AgCl_2^-] = 2.0 \times 10^{-5} \times 0.0030 = 6.0 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$[AgCl_3^{2-}] = 2.0 \times 10^{-5} \times (0.0030)^2 = 1.8 \times 10^{-10} \text{ M}$$

Por lo tanto, la suposición de que c_{KCl} es mucho más grande que las concentraciones de los iones que contienen plata es razonable. El mínimo de solubilidad se obtiene sustituyendo estas concentraciones y [AgCl(*ac*)] en la ecuación 11.31:

$$S = 4.7 \times 10^{-7} + 6.1 \times 10^{-8} + 6.0 \times 10^{-8} + 1.8 \times 10^{-10}$$
$$= 5.9 \times 10^{-7} \text{ M}$$

La curva sólida en la figura 11.2 ilustra el efecto de la concentración del ion cloruro en la solubilidad del cloruro de plata; los datos de la curva se obtuvieron al sustituir varias concentraciones de cloruro en la ecuación 11.41. Note que a mayores concentraciones del ion común la solubilidad se hace mayor que en agua pura. Las líneas punteadas representan las concentraciones de equilibrio de las diferentes especies que contienen plata en función de c_{KCl}. Note que en el punto mínimo de solubilidad, el cloruro de plata sin disociar, AgCl(*ac*), es la especie de plata predominante en la disolución y representa aproximadamente 80% de la plata disuelta. Como se ha demostrado, su concentración no varía.

Desafortunadamente, hay pocos datos de equilibrio confiables con respecto a especies no disociadas como el AgCl(*ac*) y con respecto a especies complejas como el $AgCl_2^-$. Debido a esta falta de datos, los cálculos de solubilidad se basan por necesidad únicamente en los equilibrios de producto de solubilidad. El ejemplo 11.9 muestra que, bajo

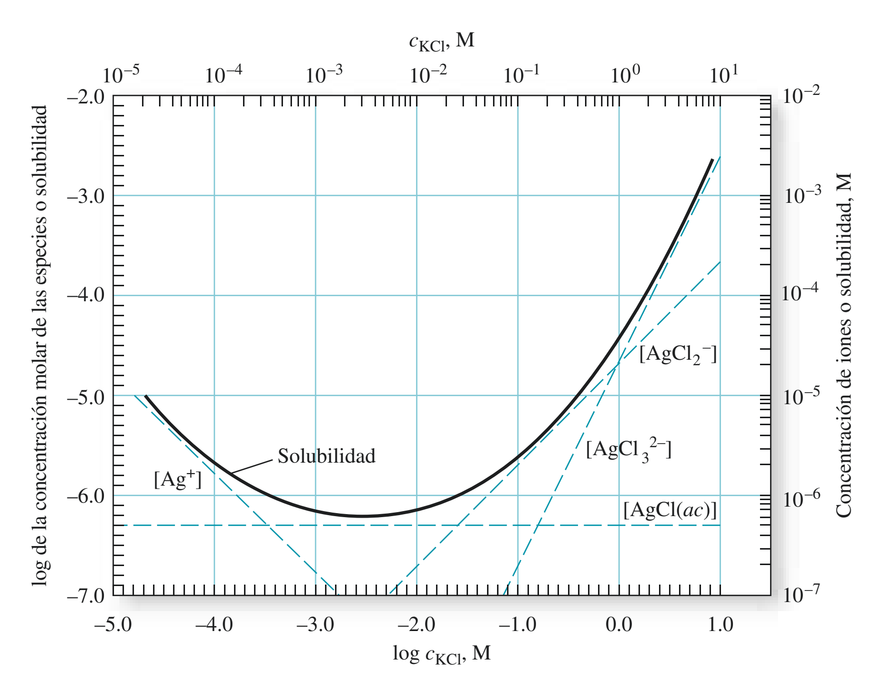


Figura 11.2 Efecto de la concentración del ion cloruro en la solubilidad del AgCl. La curva sólida muestra la concentración total de AgCl disuelto. Las líneas punteadas representan las concentraciones de las diferentes especies que contienen plata.

ciertas circunstancias, el no tener en cuenta otros equilibrios puede llevar a errores graves. Además, en disoluciones que contienen concentraciones altas de diversos iones y, por lo tanto, una elevada fuerza iónica, puede ser necesario aplicar correcciones de actividad como las que se discutieron en el capítulo 10.



Resumen de hoja de cálculo En el primer ejercicio del capítulo 6 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry,* 2a. ed.*, se explora el uso de la función Solver de Excel para encontrar las concentraciones de Mg^{2+}, OH^-, y H_3O^+ en el sistema de $Mg(OH)_2$ que se presenta en el ejemplo 11.5. Solver encuentra las concentraciones para la expresión de balance de masa, el producto de solubilidad del $Mg(OH)_2$ y el producto iónico del agua. Posteriormente se emplea la herramienta de Excel Goal Seek para resolver una ecuación cúbica del mismo sistema. El ejercicio final en el capítulo 6 utiliza Solver para encontrar la solubilidad del oxalato de calcio a un pH conocido (véase el ejemplo 11.7) y a un pH desconocido (véase el artículo 11.1).

11C SEPARACIÓN DE IONES POR MEDIO DEL CONTROL DE LA CONCENTRACIÓN DEL AGENTE PRECIPITANTE

Muchos agentes precipitantes permiten la separación de iones con base en sus diferencias de solubilidad. Dichas separaciones requieren un estricto control de la concentración activa del reactivo a un nivel adecuado y predeterminado. Más aún, dicho control se logra controlando el pH de la disolución con disoluciones amortiguadoras adecuadas. Esta técnica es aplicable para los reactivos aniónicos en los cuales el anión es la base conjugada de un ácido débil. Algunos ejemplos incluyen el ion sulfuro (base conjugada del sulfuro de hidrógeno), el ion hidróxido (base conjugada del agua) y los aniones de muchos ácidos orgánicos débiles.

11C.1 Cálculo de la viabilidad de las separaciones

Los siguientes ejemplos ilustran la manera en la que los cálculos del producto de solubilidad se pueden usar para determinar la viabilidad de las separaciones basadas en diferencias de solubilidad.

EJEMPLO 11.10

¿Se podrían separar Fe^{3+} y Mg^{2+} de manera cuantitativa como hidróxidos a partir de una disolución que contiene 0.10 M en cada catión? Si la separación es posible, ¿qué intervalo de concentraciones de OH^- es permisible?

Solución

Las constantes del producto de solubilidad para los dos precipitados son:

$$K_{ps} = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 7.1 \times 10^{-12}$$

La K_{ps} para el $Fe(OH)_3$ es mucho más pequeña que para el $Mg(OH)_2$, por lo que parece posible que el primero pueda precipitar a una concentración menor que OH^-. Se pueden responder las preguntas planteadas en este problema al 1) calcular la concentración de OH^- necesaria para conseguir la precipitación cuantitativa de Fe^{3+} y 2) calculando la concentración de OH^- a la que comienza a precipitarse el $Mg(OH)_2$. Si 1) es más pequeña que 2) la separación es factible en principio, y el intervalo de concentraciones de OH^- permisivas se definirá por los dos valores.

Para determinar 1), se debe especificar primero qué es lo que constituye la precipitación cuantitativa de Fe^{3+} en la disolución. La decisión aquí es arbitraria y depende del propósito de la separación.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

En este ejemplo y en el siguiente, se considera que la precipitación es cuantitativa cuando todas menos 1 parte entre 1000 del ion han sido removidas de la disolución, esto es cuando $[Fe^{3+}] < 1 \times 10^{-4}$ M.

Solo se puede calcular la concentración de equilibrio de OH^- con Fe^{3+} 1×10^{-1} M al sustituir directamente en la expresión del producto de solubilidad:

$$K_{ps} = (1.0 \times 10^{-4})[OH^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$[OH^-] = [(2 \times 10^{-39})/(1.0 \times 10^{-4})]^{1/3} = 3 \times 10^{-12} \text{ M}$$

Por lo tanto, si se mantiene la concentración de OH^- en un valor aproximado de 3×10^{-12} M, la concentración de Fe^{3+} se reducirá a 1×10^{-4} M. Note que la precipitación cuantitativa de $Fe(OH)_3$ se realiza en un medio claramente ácido (pH ≈ 2.5).

Para determinar la concentración máxima de OH^- que puede encontrarse en la disolución sin provocar la formación de $Mg(OH)_2$, se debe notar que la precipitación no puede ocurrir a menos que el producto de $[Mg^{2+}]$ $[OH^-]^2$ exceda el producto de solubilidad, 7.1×10^{-12}. Sustituir 0.1 (la concentración molar de Mg^{2+} de la disolución) en la expresión del producto de solubilidad permite hacer el cálculo de la máxima concentración de OH^- que puede ser tolerada:

$$K_{ps} = 0.10[OH^-]^2 = 7.1 \times 10^{-12}$$

$$[OH^-] = 8.4 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Cuando la concentración de OH^- excede este nivel, la disolución estará sobresaturada con respecto a $Mg(OH)_2$ y la precipitación debería comenzar.

A partir de estos cálculos, se puede concluir que la separación cuantitativa de $Fe(OH)_3$ se puede conseguir si la concentración de OH^- es mayor que 3×10^{-12} M y que el $Mg(OH)_2$ no se va a precipitar hasta que la concentración de OH^- sea de 8.4×10^{-6} M. Por lo tanto, es posible, en principio, separar Fe^{3+} de Mg^{2+} manteniendo la concentración entre estos niveles. En la práctica, la concentración de OH^- se mantiene tan baja como sea práctico, generalmente alrededor de 10^{-10} M. Note que estos cálculos desprecian los efectos de actividad.

11C.2 Separaciones de sulfuros

Los iones sulfuro forman precipitados con cationes de metales pesados cuyos productos de solubilidad varían entre 10^{-10} y 10^{-90} o más pequeños. Además, la concentración de S^{2-} puede variar entre un intervalo de 0.1 M y 10^{-22} M al controlar el pH de una disolución saturada de sulfuro de hidrógeno. Estas dos propiedades permiten algunas separaciones de cationes muy útiles. Para ejemplificar el uso de sulfuro de hidrógeno para separar cationes basado en el control de pH, considere la precipitación del catión divalente M^{2+} a partir de una disolución que se mantiene saturada con sulfuro de hidrógeno por el burbujeo de gas en la disolución de manera continua. Los equilibrios importantes en esta disolución son:

$$MS(s) \rightleftharpoons M^{2+} + S^{2-} \qquad K_{ps} = [M^{2+}][S^{2-}]$$

$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^- \qquad K_1 = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} = 9.6 \times 10^{-8}$$

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-} \qquad K_2 = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1.3 \times 10^{-14}$$

También puede escribirse:

$$\text{solubilidad} = [M^{2+}]$$

La concentración de sulfuro de hidrógeno en una disolución saturada del gas es aproximadamente 0.1 M. Por lo tanto, se puede escribir la ecuación de balance de masa como se muestra a continuación:

$$[S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] = 0.1$$

Dado que se conoce la concentración del ion hidronio, se tienen cuatro incógnitas: la concentración del ion metálico y la de las tres especies de sulfuro.

Se puede simplificar el cálculo en gran medida considerando que $([S^{2-}] + [HS^-]) \ll [H_2S]$, de tal manera que:

$$[H_2S] \approx 0.10 \text{ M}$$

Las dos expresiones de la constante de disociación para el sulfuro de hidrógeno se pueden multiplicar entre sí para obtener una expresión para la disociación total del sulfuro de hidrógeno para producir ion sulfuro:

$$H_2S + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_2O^+ + S^{2-} \qquad K_1K_2 = \frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = 1.2 \times 10^{-21}$$

La constante para esta reacción total es simplemente el producto de K_1 y K_2.

Al sustituir el valor numérico de $[H_2S]$ en esta ecuación se obtiene:

$$\frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{0.10} = 1.2 \times 10^{-21}$$

Al reordenar esta ecuación, se obtiene:

$$[S^{2-}] = \frac{1.2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2} \tag{11.42}$$

Por lo tanto, se puede observar que la concentración del ion sulfuro de una disolución saturada de sulfuro de hidrógeno varía de manera inversa al cuadrado de la concentración del ion hidronio. La **figura 11.3**, que se obtuvo con esta ecuación, muestra que la

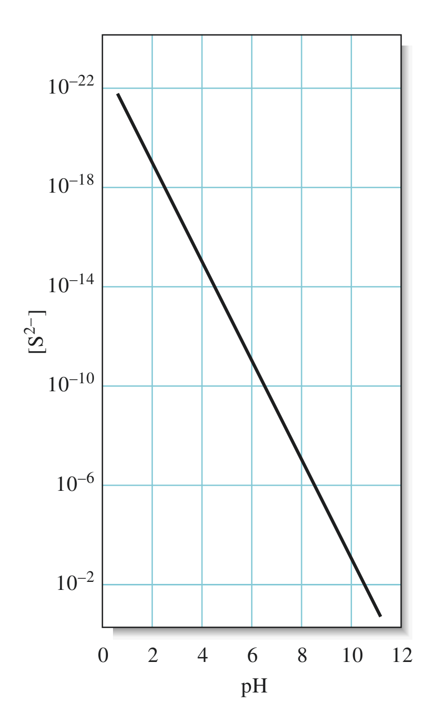


Figura 11.3 Concentración del ion sulfuro en función del pH en una disolución saturada de H_2S.

concentración del ion sulfuro en una disolución acuosa puede ser cambiada en más de 20 órdenes de magnitud al variar el pH de 1 a 11.

Sustituyendo la ecuación 11.42 en la expresión del producto de solubilidad se obtiene:

$$K_{ps} = \frac{[M^{2+}] \times 1.2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$$

$$[M^{2+}] = \text{solubilidad} = \frac{[H_3O^+]^2 K_{ps}}{1.2 \times 10^{-22}}$$

Por lo tanto, la solubilidad de un sulfuro metálico divalente aumenta con el cuadrado de la concentración del ion hidronio.



El sulfuro de hidrógeno es un gas incoloro y flamable con importantes propiedades químicas y toxicológicas. Es el producto de un gran número de procesos naturales, incluidos la descomposición de materiales que contienen azufre. Su desagradable olor a huevo podrido permite su detección a concentraciones extremadamente bajas (0.02 ppm). Sin embargo, dado que el sentido del olfato se satura por su acción, se pueden tolerar concentraciones más altas, inclusive superiores a la concentración letal de 100 ppm. Las disoluciones acuosas del gas se utilizaban de manera tradicional como una fuente de sulfuro para la precipitación de metales; sin embargo, debido a su toxicidad, se ha sustituido el uso del H_2S con otros compuestos que contienen azufre, como la tioacetamida.

EJEMPLO 11.11

El sulfuro de cadmio (CdS) es menos soluble que el sulfuro de talio(I). Encuentre las condiciones hipotéticas bajo las cuales el Cd^{2+} y el Tl^+ se pueden separar cuantitativamente con H_2S a partir de una disolución que contiene 0.1 M de cada catión.

Solución

Las constantes para los dos equilibrios de solubilidad son:

$$CdS(s) \rightleftharpoons Cd^{2+} + S^{2-} \quad K_{ps} = [Cd^{2+}][S^{2-}] = 1 \times 10^{-27}$$

$$Tl_2S(s) \rightleftharpoons 2Tl^+ + S^{2-} \quad K_{ps} = [TI^{2+}]^2[S^{2-}] = 6 \times 10^{-22}$$

Dado que el CdS precipita a una menor $[S^{2-}]$ que el Tl_2S, se calcula primero la concentración del ion sulfuro necesaria para remover cuantitativamente el Cd^{2+} de la disolución. Como en el ejemplo 11.10, se especifica de manera arbitraria que la separación es cuantitativa cuando todo menos 1 parte de 1000 de Cd^{2+} ha sido removida, es decir, que la concentración del catión ha sido reducida a 1.00×10^{-14} M. Sustituyendo este valor en la expresión del producto de solubilidad se obtiene:

$$K_{ps} = 10^{-4}[S^{2-}] = 1 \times 10^{-27}$$

$$[S^{2-}] = 1 \times 10^{-23}\ M$$

Si se mantiene la concentración de sulfuro a este nivel o a niveles mayores, se puede suponer que la remoción cuantitativa de cadmio se llevará a cabo. Posteriormente, se calcula la $[S^{2-}]$ necesaria para iniciar la precipitación de Tl_2S a partir de una disolución 0.1 M. La precipitación comienza justo cuando se rebasa el producto de solubilidad. Dado que la disolución contiene Tl^+ 0.1 M,

$$(0.1)^2[S^{2-}] = 6 \times 10^{-22}$$

$$[S^{2-}] = 6 \times 10^{-20}\ M$$

Estos dos cálculos muestran que la precipitación cuantitativa de Cd^{2+} ocurre cuando la $[S^{2-}]$ se hace mayor que 1×10^{-23} M. Sin embargo, la precipitación del Tl^+ no ocurre hasta que $[S^{2-}]$ se hace mayor que 6×10^{-20} M.

Al sustituir estos dos valores de $[S^{2-}]$ en la ecuación 11.42, se puede calcular el intervalo de $[H_3O^+]$ que se requiere para la separación:

$$[H_3O^+]^2 = \frac{1.2 \times 10^{-22}}{1 \times 10^{-23}} = 12$$

$$[H_3O^+] = 3.5\ M$$

(continúa)

y

$$[H_3O^+]^2 = \frac{1.2 \times 10^{-22}}{6 \times 10^{-20}} = 2.0 \times 10^{-3}$$

$$[H_3O^+] = 0.045 \text{ M}$$

Al mantener $[H_3O^+]$ entre 0.045 y 3.5 M aproximadamente, se debe poder separar el Cd^{2+} cuantitativamente del Tl^+. Debido a la elevada fuerza iónica de estos tipos de disoluciones ácidas, puede ser necesario corregir para los efectos de actividad.

ARTÍCULO 11.2

Inmunoensayo: equilibrio en la determinación específica de fármacos

La determinación de fármacos en el cuerpo humano es de gran importancia para el desarrollo de terapias y para prevenir y detectar el abuso de estos. La diversidad de fármacos y sus concentraciones bajas típicas en los fluidos corporales los hacen difíciles de identificar y medir. Afortunadamente es posible aprovechar uno de los mecanismos naturales del cuerpo —la respuesta inmune— para determinar de manera cuantitativa diversos fármacos terapéuticos e ilícitos.

Cuando una sustancia extraña, o antígeno (Ag), mostrado de manera esquemática en la figura **11A.1*a***, se introduce al cuerpo de un mamífero, el sistema inmune sintetiza moléculas de naturaleza proteica (**figura 11A.1*b***) llamadas anticuerpos (Ab). Los anticuerpos se unen de manera específica a las moléculas de antígeno a través de interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno y otras fuerzas no covalentes de corto alcance. Estas grandísimas moléculas (Masa molar ≈ 150,000) forman un complejo con los antígenos, tal como se muestra en la siguiente reacción y en la figura **11A.1*c***.

$$\text{Ag} + \text{Ab} \rightleftharpoons \text{AgAb} \qquad K = \frac{[\text{AgAb}]}{[\text{Ag}][\text{Ab}]}$$

El sistema inmune no reconoce moléculas relativamente pequeñas, por lo que se deben utilizar trucos para producir anticuerpos que contengan los sitios de unión específicos para un fármaco en particular. Como se muestra en la **figura 11A.1*d***, se une un fármaco de manera covalente a una molécula acarreadora como la albúmina sérica bovina (BSA, por sus siglas en inglés), que es una proteína que se obtiene a partir de la sangre del ganado bovino:

$$\text{F} + \text{Ag} \rightarrow \text{F} - \text{Ag}$$

Cuando el antígeno conjugado del fármaco (F-Ag) se inyecta en el torrente sanguíneo de un conejo, su sistema inmune sintetiza anticuerpos que tienen sitios de unión que son específicos para el fármaco, tal como se ilustra en la **figura 11A.1*e***. Aproximadamente tres semanas después de la inyección del antígeno, se extrae sangre del conejo, se separa el suero de la sangre y los anticuerpos de interés se separan del suero y de otros anticuerpos, generalmente por métodos cromatográficos (véanse los capítulos 32 y 33). Es importante notar que una vez que el anticuerpo específico contra el fármaco ha sido sintetizado por el sistema inmune del conejo, el fármaco se puede unir directamente al anticuerpo sin la necesidad de una molécula acarreadora, como se muestra en la

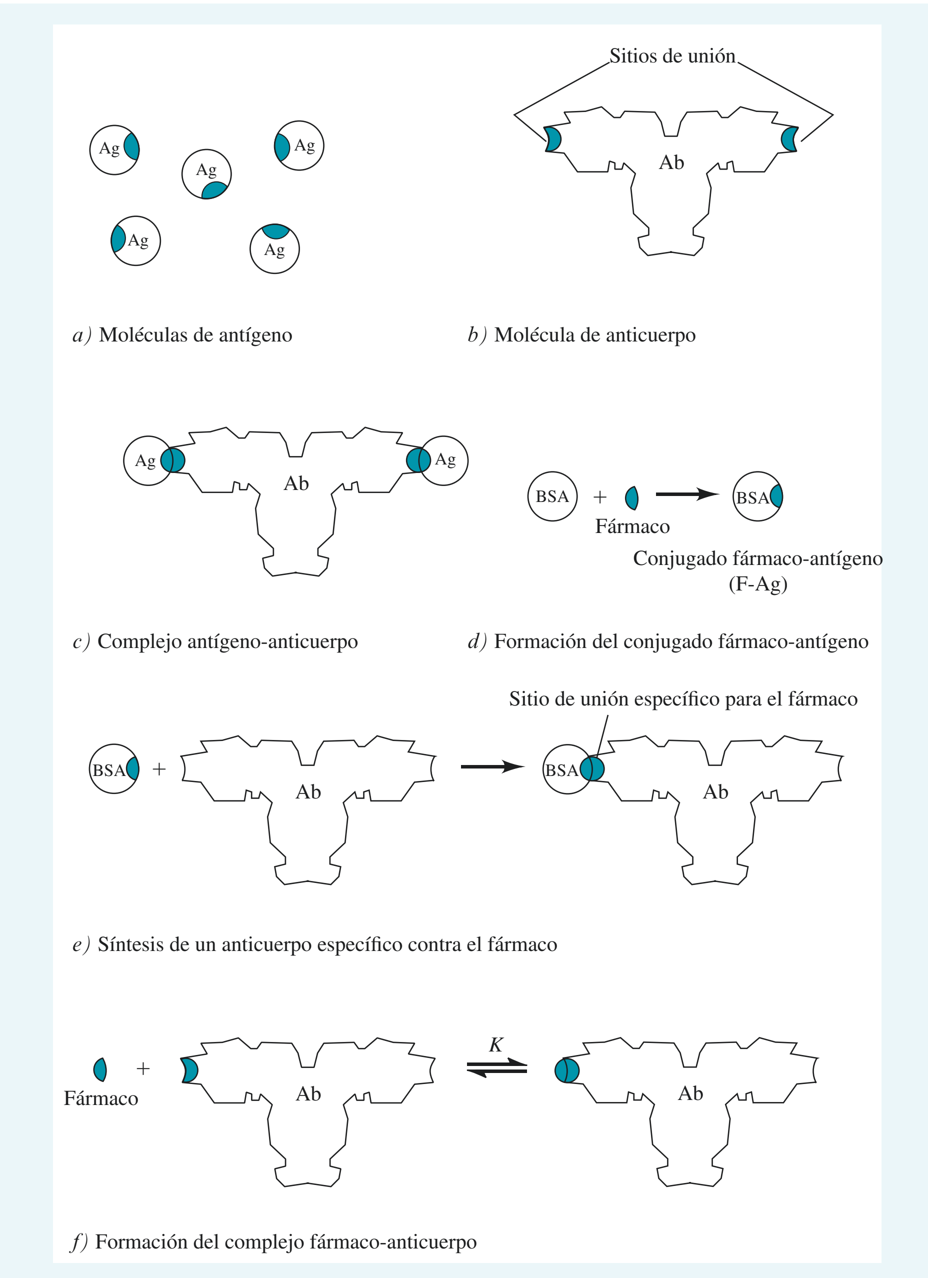


Figura 11A.1 Interacción antígeno-anticuerpo.

figura 11A.1*f*. Estos complejos específicos fármaco-anticuerpo son la base de la determinación específica del fármaco.

La etapa de medición del inmunoensayo se logra al mezclar la muestra que contiene el fármaco con una cantidad medida del anticuerpo específico contra dicho fármaco. En este punto, la cantidad de Ab-F debe ser determinado añadiendo una muestra estándar del fármaco, la cual ha sido alterada químicamente para contener una marca detectable. Algunas marcas típicas son enzimas, moléculas fluorescentes o quimioluminiscentes, o átomos radioactivos. Para este ejemplo se considera que una molécula fluorescente fue unida al fármaco para producir el fármaco marcado F*.[1] Si la cantidad de anticuerpo es

(continúa)

[1]Para estudiar más profundamente los fenómenos de fluorescencia molecular, véase el capítulo 27.

menor que la suma de las cantidades de F y F*, entonces F y F* compiten por el anticuerpo, como se muestra en el siguiente equilibrio:

$$F^* + Ab \rightleftharpoons Ab - F^* \qquad K^* = \frac{[Ab - F^*]}{[F^*][Ab]}$$

$$F + Ab \rightleftharpoons Ab - F \qquad K = \frac{[Ab - F]}{[F][Ab]}$$

Es importante seleccionar una marca que no altere la afinidad del fármaco por el anticuerpo de manera sustancial; así, se permite que tanto el fármaco marcado como el

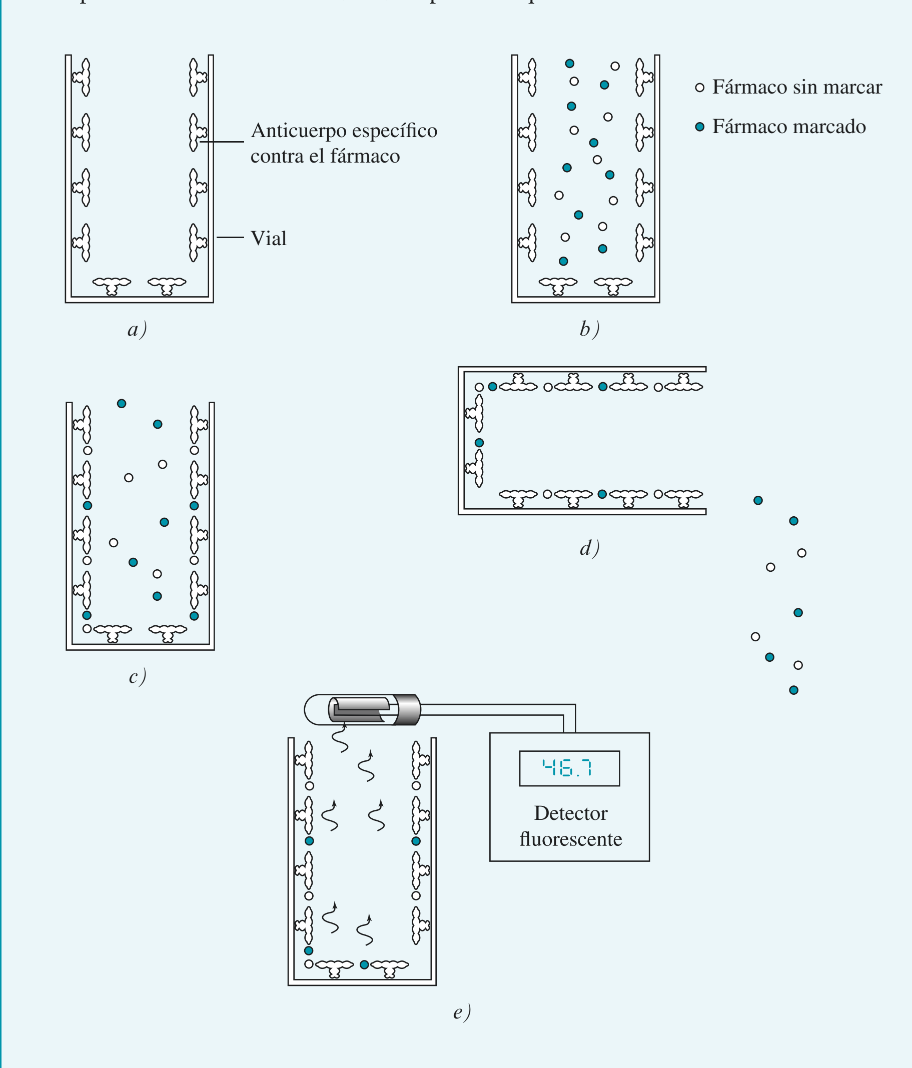


Figura 11A.2 Procedimiento para determinar fármacos por inmunoensayo con marcaje fluorescente. *a)* El vial se cubre con anticuerpos específicos contra el fármaco; *b)* el vial se llena con una disolución que contiene tanto el fármaco marcado como el fármaco sin marcar; *c)* el fármaco marcado y sin marcar se une a los anticuerpos; *d)* la disolución se descarta dejando el fármaco unido al vial; *e)* se mide la fluorescencia del fármaco marcado que se unió. La concentración del fármaco se determina utilizando la curva de dosis respuesta de la figura 11A.3.

fármaco sin marcar se unan al anticuerpo con una eficiencia similar. Si las afinidades de unión son iguales, entonces $K = K^*$. Los valores típicos para las constantes de equilibrio de este tipo, llamadas **constantes de unión**, se encuentran en un intervalo de entre 10^7 y 10^{12}. A medida que la concentración del fármaco sin marcar se incrementa, la concentración de Ab-F* disminuye, y viceversa. Esta relación inversa entre las formas F y Ab-F* es la base para la determinación cuantitativa del fármaco. Se puede encontrar la cantidad de F *tanto* si se mide Ab-F* *como* si se mide F*.

Para diferenciar entre el fármaco unido y el fármaco marcado que no se une, es necesario separarlos antes de hacer la medición. La cantidad de Ab-F* se puede encontrar entonces utilizando un detector de fluorescencia para medir la intensidad de la fluorescencia que resulta de Ab-F*. Una determinación de este tipo utilizando un fármaco fluorescente y una detección de la radiación se llama **inmunoensayo fluorescente**. Las determinaciones de este tipo son muy sensibles y selectivas.

Una manera conveniente de separar F* y Ag-F* es preparar viales de poliestireno cuyo interior esta cubierto con las moléculas de anticuerpo, como se ilustra en la **figura 11A.2*a***. Una muestra de suero, orina o algún otro fluido que contenga concentraciones desconocidas de F junto con un volumen de disolución que contiene el fármaco marcado F* se añaden al vial, como se muestra en la **figura 11A.2*b***. Después de que se alcanza el equilibrio en el vial (**figura 11A.2*c***) la disolución residual que contiene F y F* se decanta, y se enjuaga el vial. Una cantidad de F* se mantiene unida al anticuerpo; esta cantidad de F* es inversamente proporcional a la concentración de F en la muestra (**figura 11A.2*d***). Finalmente, la intensidad de fluorescencia del F* unido se determina utilizando un fluorómetro, como se muestra en la **figura 11A.2*e***.

Este procedimiento se repite para diferentes disoluciones estándar de F para producir una curva no lineal de trabajo llamada **curva de dosis-respuesta**, la cual adopta una forma similar a la de la **figura 11A.3**. La intensidad de fluorescencia de una disolución que contiene una cantidad desconocida de F se localiza en la curva de calibración y su concentración se busca en el eje de concentraciones.

Los inmunoensayos son una herramienta muy poderosa y ampliamente utilizada en los laboratorios clínicos. Existen paquetes de reactivos de inmunoensayos en el mercado,

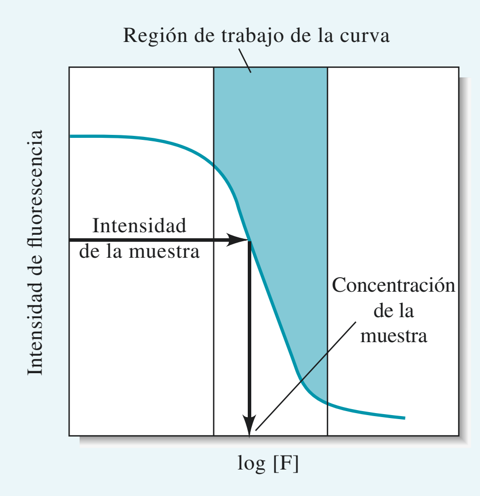


Figura 11A.2 Curva de dosis respuesta para determinar fármacos por medio de un inmunoensayo basado en fluorescencia.

(continúa)

los cuales son instrumentos automatizados para llevar a cabo inmunoensayos fluorescentes e inmunoensayos de otros tipos. Además de servir para determinar la concentración de fármacos, los inmunoensayos se utilizan para determinar vitaminas, proteínas, hormonas de crecimiento, alérgeno, hormonas del embarazo, indicadores de cáncer y otras enfermedades, así como residuos de pesticidas en fuentes naturales de agua y alimentos. La estructura del complejo antígeno anticuerpo se muestra en la **figura 11A.4**.

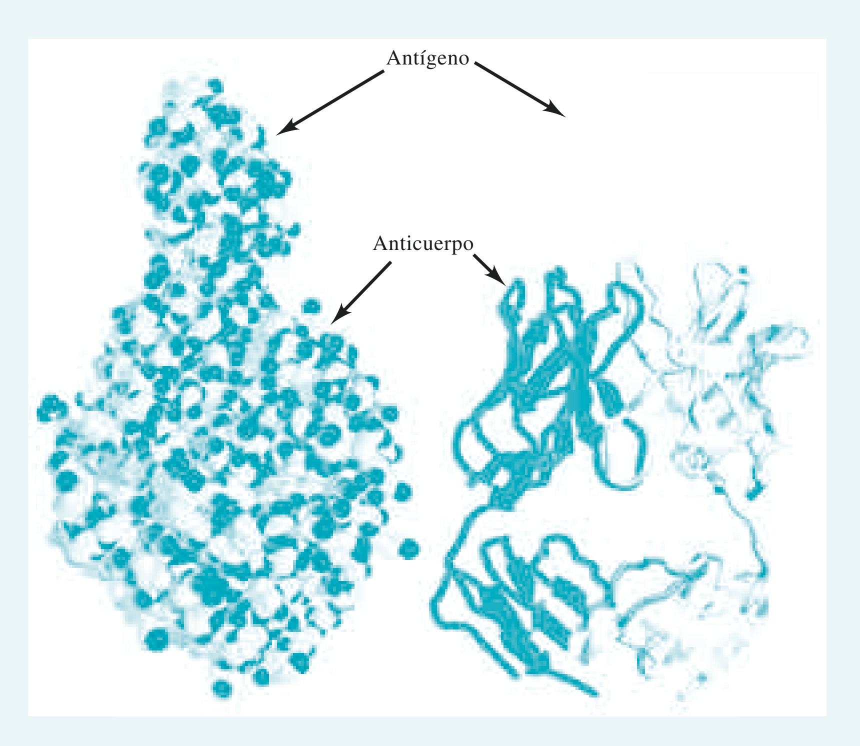


Figura 11A.4 Estructura molecular de un complejo antígeno-anticuerpo. En la figura se muestran dos representaciones del complejo que se forma entre un fragmento digerido de un anticuerpo intacto de ratón A6 y la cadena alfa del receptor de interferón-gamma producido por ingeniería genética. *a)* Modelo espacial de la estructura del complejo. *b)* Modelo de cintas que muestra las cadenas de proteína en el complejo. (Obtenido del Protein Data Bank, Rutgers University, Structure 1JRH, S. Sogabe, F. Stuart, C. Henke, A. Bridges, G. Williams, A. Birch, F. K. Winkler y J. A. Robinson, 1997, http:www.rcsb.org)



Los Centros para el Control y Prevención de Enfermedades (*The Centers for Disease Control and Prevention*) mantienen un sitio para proveer información relacionada con el sida y el VIH. Busque en su sitio web o en algún otro información sobre los métodos de diagnóstico rápidos para VIH aprobados por la FDA. ¿En qué se basan la mayoría de estas pruebas? ¿Qué propiedades físicas o químicas se utilizan en estas pruebas de detección? ¿Cuáles son los principios básicos de estos métodos?

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

11.1 Demuestre cómo se relaciona la concentración de ion sulfuro con la concentración de ion hidronio en una disolución que se mantiene saturada con sulfuro de hidrógeno.

***11.2** ¿Por qué las suposiciones de simplificación se restringen a las relaciones que son sumas o restas?

11.3 En la nota al margen en la página 250, se sugiere que el término “ecuación de balance de masa” podría estar mal empleado. Utilizando un sistema químico específico, discuta el balance de masa y demuestre que éste y el balance de concentración son equivalentes.

***11.4** ¿Por qué las concentraciones molares de algunas especies aparecen como múltiplos en las ecuaciones de balance de carga?

11.5 Escriba las expresiones de balance de masa para una disolución que contiene:

**a)* HF 1.2 M
b) NH_3 0.35 M.
**c)* H_3PO_4 0.10 M.
d) Na_2HPO_4 0.20 M.
**e)* $HClO_2$ 0.0500 M y $NaClO_2$ 0.100 M.
f) NaF 0.12 M saturado con CaF_2.
**g)* NaOH 0.100 M saturado con $Zn(OH)_2$, el cual pasa por la reacción $Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}$.
h) saturado con $Ag_2C_2O_4$.
**i)* saturado con $PbCl_2$.

11.6 Escriba las ecuaciones de balance de carga para las disoluciones en el problema 11.5.

11.7 Calcule la solubilidad molar del SrC_2O_4 en una disolución que tiene una concentración fija de H_3O^+.

**a)* 1.0×10^{-6} M.
b) 1.0×10^{-7} M.
**c)* 1.0×10^{-9} M.
d) 1.0×10^{-11} M.

11.8 Calcule la solubilidad molar del $BaSO_4$ en una disolución en la que $[H_3O^+]$ es:

**a)* 3.5 M.
b) 0.5 M.
**c)* 0.080 M
d) 0.100 M.

***11.9** Calcule la solubilidad molar de PbS en una disolución en la que $[H_3O^+]$ se mantiene constante en *a)* 3.0×10^{-1} M y *b)* 3.0×10^{-4} M.

11.10 Calcule la concentración de CuS en una disolución en la que $[H_3O^+]$ se mantiene constante en *a)* 2.0×10^{-1} M y *b)* 2.0×10^{-4} M.

11.11 Calcule la solubilidad molar del MnS (rosa) en una disolución con una $[H_3O^+]$ constante de **a)* 3.00×10^{-5} y *b)* 3.00×10^{-7}.

***11.12** Calcule la solubilidad molar del $ZnCO_3$ en una disolución amortiguada a un pH de 7.00.

11.13 Calcule la solubilidad molar del Ag_2CO_3 en una disolución amortiguada a un pH de 7.50.

***11.14** Se introduce NaOH diluido en una disolución que tiene Cu^{2+} 0.050 M y Mn^{2+} 0.040 M.

a) ¿Cuál hidróxido precipita primero?
b) ¿Qué concentración de OH^- se necesita para iniciar la precipitación del primer hidróxido?
c) ¿Cuál es la concentración del catión que forma el hidróxido menos soluble cuando el hidróxido más soluble comienza a formarse?

11.15 Una disolución tiene Na_2SO_4 0.040 M y $NaIO_3$ 0.050 M. A la disolución anterior se le añade una disolución que contiene Ba^{2+}. Considerando que no hay HSO_4^- en la disolución original:

a) ¿Cuál sal de bario precipitará primero?
b) ¿Cual es la concentración de Ba^{2+} mientras se forma el primer precipitado?
c) ¿Cuál es la concentración del anión que forma la sal de bario menos soluble cuando el precipitado más soluble comienza a formarse?

***11.16** Se está considerando utilizar el ion plata para separar I^- de SCN^- en una disolución que tiene KI 0.040 M y NaSCN 0.080 M.

a) ¿Qué concentración de Ag^+ se necesita para disminuir la concentración de I^- a 1.0×10^{-6}M?
b) ¿Cuál es la concentración de Ag^+ en la disolución cuando el AgSCN comienza a precipitarse?
c) ¿Cuál es la relación de SCN^-/I^- cuando el AgSCN comienza a precipitarse?
d) ¿Cuál es la relación SCN^-/I^- cuando la concentración de Ag^+ es de 1.0×10^{-3} M?

11.17 Al utilizar 1.0×10^{-6} M como criterio para la remoción cuantitativa, determine si es posible utilizar:

a) SO_4^{2-} para separar Ba^{2+} y Sr^{2+} en una disolución que tiene inicialmente Sr^{2+} 0.040 M y Ba^{2+} 0.20 M.
b) SO_4^{2-} para separar Ba^{2+} y Ag^+ en una disolución que tiene de manera inicial 0.030 M de cada catión. Para el Ag_2SO_4, $K_{ps} = 1.6 \times 10^{-5}$.
c) OH^- para separar Be^{2+} y Hf^{4+} en una disolución que tiene de manera inicial Be^{2+} 0.030 M y Hf^{4+} 0.020 M. Para el $Be(OH)_2$, $K_{ps} = 7.0 \times 10^{-22}$ y para el $Hf(OH)_4$, $K_{ps} = 4.0 \times 10^{-26}$.
d) IO_3^- para separar In^{3+} y Tl^+ en una disolución que tiene de manera inicial In^{3+} 0.30 M y Tl^+ 0.10 M. Para el $In(IO_3)_3$, $K_{ps} = 3.3 \times 10^{-11}$ y para el $TlIO_3$, $K_{ps} = 3.1 \times 10^{-6}$.

***11.18** ¿Qué masa de AgBr se disuelve en 200 mL de NaCN 0.200 M?

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- \qquad \beta_2 = 1.3 \times 10^{21}$$

11.19 La constante de equilibrio para la formación de $CuCl_2^-$ está dada por:

$$Cu^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons CuCl_2^-$$

$$\beta_2 = \frac{[CuCl_2^-]}{[Cu^+][Cl^-]^2} = 7.9 \times 10^4$$

¿Cuál es la solubilidad del CuCl en disoluciones que tienen las siguientes concentraciones analíticas de NaCl:

a) 5.0 M?
b) 5.0×10^{-1} M?
c) 5.0×10^{-2} M?
d) 5.0×10^{-3} M?
e) 5.0×10^{-4} M?

***11.20** En contraste con muchas sales, el sulfato de calcio solo se disocia de manera parcial en disolución acuosa:

$$CaSO_4(ac) \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$K_d = 5.2 \times 10^{-3}$$

La constante del producto de solubilidad para el $CaSO_4$ es 2.6×10^{-5}. Calcule la solubilidad del $CaSO_4$ en *a)* agua y *b)* Na_2SO_4 0.0100 M. Además, calcule el porcentaje de $CaSO_4$ sin disociar en cada disolución.

11.21 Calcule la solubilidad molar del Tl_2S como función del pH en un intervalo de pH 10 a pH 1. Encuentre los valores a cada 0.5 unidades de pH y use la función de Excel para graficar la solubilidad contra el pH.

11.22 **Desafío:** *a)* La solubilidad del CdS es normalmente muy baja, pero puede ser aumentada al disminuir el pH de la disolución. Calcule la solubilidad molar de CdS como función del pH en un intervalo de pH 11 a pH 1. Encuentre valores cada 0.5 unidades de pH y grafique la solubilidad contra el pH.

b) Una disolución contiene Fe^{2+} y Cd^{2+} 1×10^{-4} M. Se le añaden iones sulfuro lentamente a esta disolución a fin de precipitar ya sea FeS o CdS. Determine cuál ion precipitará primero y el intervalo de concentraciones de S^{2-} que permitirá la separación limpia de los dos iones.

c) La concentración analítica de H_2S en una disolución saturada con $H_2S(g)$ es 0.10 M. ¿Cuál es el intervalo de pH necesario para la separación limpia descrita en el inciso *b)*?

d) Si el pH de la disolución no está controlado por una disolución amortiguadora, ¿cuál es el pH de una disolución saturada de H_2S?

e) Grafique los valores de α_0 y de α_1 para el H_2S en el intervalo de pH de 10 a 1.

f) Una disolución contiene H_2S y NH_3. Se forman cuatro complejos de Cd^{2+} con el NH_3 de manera secuencial: $Cd(NH_3)^{2+}$, $Cd(NH_3)_2^{2+}$, $Cd(NH_3)_3^{2+}$ y $Cd(NH_3)_4^{2+}$. Encuentre la solubilidad molar del CdS en una disolución que tiene NH_3 0.1 M.

g) Para los mismos componentes de la disolución en el inciso *f)*, se preparan disoluciones amortiguadoras con una concentración total de $NH_3 + NH_4Cl = 0.10$ M. Los valores de pH son 8.0, 8.5, 9.0, 9.5, 10.0, 10.5 y 11.0. Encuentre la solubilidad molar del CdS en estas disoluciones.

h) Para las disoluciones del inciso *g)*, ¿cómo podría determinar si el incremento de la solubilidad con el pH es debido a la formación de complejos o a un efecto de actividad?



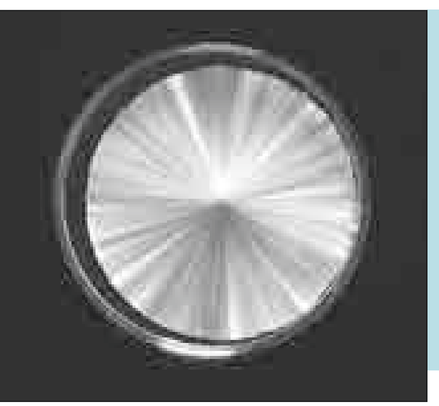
Métodos de análisis clásicos

PARTE III



CAPÍTULO 12

Métodos de análisis gravimétricos



La formación y crecimiento de precipitados y cristales es muy importante en la química analítica y en otras áreas de la ciencia. En la fotografía se muestra el crecimiento de cristales de acetato de sodio a partir de una disolución sobresaturada. Debido a que la sobresaturación conduce a la formación de pequeñas partículas difíciles de filtrar, en el análisis gravimétrico es preferible minimizar la sobresaturación para aumentar el tamaño de partícula del sólido que se forma. En este capítulo se describen las propiedades de los precipitados utilizados en química analítica. Los temas principales son las técnicas para obtener precipitados fáciles de filtrar y libres de contaminantes. Dichos precipitados son utilizados en el análisis gravimétrico y en la separación de interferencias para otros procedimientos analíticos.

Los **métodos gravimétricos** son métodos cuantitativos basados en la determinación de la masa de un compuesto puro con el cual está químicamente relacionado el analito.

Los métodos de análisis gravimétricos están basados en mediciones de masas con una balanza analítica: un instrumento que produce datos muy exactos y precisos. De hecho, si realiza una determinación gravimétrica en su laboratorio, puede estar realizando algunas de las mediciones más exactas y precisas de su vida.

Varios métodos analíticos se basan en la medición de la masa. En la **gravimetría de precipitación**, el analito es separado de una disolución de la muestra como un precipitado y es convertido a un compuesto de composición conocida que puede pesarse. En la **gravimetría de volatilización**, el analito es convertido en un gas de composición química conocida para separarlo de los otros componentes de la muestra. La masa del gas sirve como medida de la concentración del analito. En este capítulo se consideran estos dos tipos de análisis gravimétricos.[1] En la **electrogravimetría**, el analito es separado al depositarse en un electrodo por medio de una corriente eléctrica. Entonces, la masa de este producto proporciona una medida de la concentración del analito. La electrogravimetría es descrita en la sección 22C.

Otros dos tipos de métodos analíticos se basan en la masa. En la **valoración gravimétrica**, la cual es descrita en la sección 13D, la masa requerida de un reactivo de concentración conocida para reaccionar completamente con el analito proporciona la información necesaria para determinar la concentración del mismo. La **espectrometría atómica de masas** utiliza un espectrómetro de masas para separar los iones gaseosos formados a partir de los elementos que conforman una muestra de materia. La concentración de los iones resultantes es determinada al medir la corriente eléctrica producida cuando hacen contacto con la superficie de un detector de iones. Esta técnica es descrita brevemente en el capítulo 29.

12A PRECIPITACIÓN GRAVIMÉTRICA

En la precipitación gravimétrica, el analito es convertido a un precipitado poco soluble. Este precipitado es luego filtrado, lavado para eliminar impurezas, convertido a un

[1]Para un tratamiento extensivo de los métodos gravimétricos, véase C. L. Rulfs, en *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff y P. J. Elving, eds., parte I, vol. 11, cap. 13, Nueva York: Wiley, 1975.

producto de composición conocida por un tratamiento de calor adecuado y después se le pesa. Por ejemplo, un método por precipitación para determinar el contenido de calcio en agua es uno de los métodos de la Asociación de Químicos Analíticos Oficiales.[2] En esta técnica, se agrega un exceso de ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, a una disolución acuosa de una muestra. Luego se agrega amoniaco, el cual neutraliza al ácido y provoca, esencialmente, que todo el calcio en la muestra se precipite como oxalato de calcio. Las reacciones son

$$2NH_3 + H_2C_2O_4 \rightarrow 2NH_4^+ + C_2O_4^{2-}$$
$$Ca^{2+}(ac) + C_2O_4^{2-}(ac) \rightarrow CaC_2O_4(s)$$

El CaC_2O_4 precipitado es filtrado en un crisol de filtración previamente pesado, después es secado y calcinado. Este proceso convierte todo el precipitado en óxido de calcio puro. La reacción es

$$CaC_2O_4(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO(g) + CO_2(g)$$

Después de ser enfriado, el crisol y el precipitado son pesados y la masa del óxido de calcio es determinada al sustraer la masa conocida del crisol. El contenido de calcio en la muestra se calcula como se presenta en el ejemplo 12.1, sección 12B.

12A.1 Propiedades de los precipitados y de los reactivos precipitantes

Idealmente, un agente gravimétrico precipitante debe reaccionar de manera *específica*, o por lo menos *selectivamente*, con el analito. Los reactivos específicos, los cuales no son muy comunes, reaccionan solo con una especie química. Los reactivos selectivos, que son más comunes, reaccionan con un número limitado de especies químicas. Además de la especificidad y selectividad, el reactivo precipitante ideal debe reaccionar con el analito para formar un producto que

1. sea fácil de filtrar y de lavar para eliminar contaminantes;
2. cuente con una suficiente baja solubilidad para evitar la pérdida de analito durante la filtración y el lavado;
3. no deba reaccionar con componentes de la atmósfera;
4. sea de composición química conocida después de ser secado o, si es necesario, calcinado (sección 12A.7).

Un ejemplo de un reactivo selectivo es el $AgNO_3$. Los únicos iones comunes que precipita a partir de una disolución ácida son Cl^-, Br^-, I^- y SCN^-. La dimetilglioxima, la cual se discute en la sección 12C.3, es un reactivo específico que solo precipita Ni^{2+} en disoluciones alcalinas.

Pocos reactivos, si es que alguno lo hace, producen precipitantes con todas estas propiedades deseadas. Las variables que influyen sobre la solubilidad (la segunda propiedad en nuestra lista) son discutidas en la sección 11B. En la siguiente sección, nos enfocamos en los métodos que nos permiten obtener sólidos fáciles de filtrar y sólidos puros de composición conocida.[3]

12A.2 Tamaño de partícula y filtrabilidad de los precipitados

Los precipitados más deseados para el trabajo gravimétrico son aquellos formados por partículas grandes, porque éstas son fáciles de filtrar y lavar para eliminar impurezas.

[2] W. Horwitz y G. Latimer, eds., *Official Methods of Analysis*, 18a. ed., Official Method 920.199, Gaithersburg, MD: Association of Official Analytical Chemists International, 2005.

[3] Para un tratamiento más detallado de precipitados, véase H. A. Laitinen y W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2a. ed., caps. 8 y 9, Nueva York: McGraw-Hill, 1975; A. E. Nielsen, en *Treatise on Analytical Chemistry*, 2a. ed., I. M. Kolthoff y P. J. Elving, eds., parte I, vol. 3, cap. 27, Nueva York: Wiley, 1983.

Un **coloide** consiste en partículas sólidas con diámetros que son menores que 10^{-4} cm.

Cuando se observan en una luz difusa, las **suspensiones coloidales** pueden ser totalmente claras y puede parecer que no contienen sólidos. Sin embargo, la presencia de una segunda fase puede ser detectada al iluminar la disolución con un haz de un rayo de luz. Debido a que las partículas de dimensiones coloidales dispersan la radiación visible, el paso del haz a través de la disolución puede ser observado a simple vista. Este fenómeno se conoce como el **efecto Tyndall** (véase la lámina 6 a color, del material de apoyo al final del libro).

Las partículas de una suspensión coloidal son muy difíciles de filtrar. Para atrapar estas partículas, el tamaño del poro del medio de filtración debe ser tan pequeño que el proceso requiere mucho tiempo. Sin embargo, con el tratamiento adecuado, las partículas coloidales pueden unirse unas con otras, o formar coágulos, para producir partículas de mayor tamaño que pueden ser fácilmente filtradas.

La ecuación 12.1 es conocida como la ecuación Von Weimarn, como un reconocimiento al científico que la propuso en 1925.

Una **disolución sobresaturada** es una disolución inestable que contiene una mayor concentración de soluto que una disolución saturada. Como el exceso de soluto precipita con el tiempo, la sobresaturación disminuye a cero (véase la lámina a color 5 del material de apoyo al final del libro).

Para incrementar el tamaño de partícula de un precipitado, minimice la sobresaturación relativa durante la formación del precipitado.

La **nucleación** es un proceso en el cual un número mínimo de átomos, iones o moléculas se unen para formar un sólido estable.

Los precipitados se forman por la nucleación y por el crecimiento de partícula. Si predomina la nucleación, se producirá un gran número de partículas muy pequeñas. Si predomina el crecimiento de partícula, se obtendrá un menor número de partículas de mayor tamaño.

Además, los precipitados de este tipo son generalmente más puros que los precipitados conformados por partículas finas.

Factores que determinan el tamaño de partícula de los precipitados

El tamaño de partícula de los sólidos formados por precipitación varía enormemente. En un extremo están las **suspensiones coloidales**, cuyas partículas diminutas son invisibles a simple vista (10^{-7} a 10^{-4} cm de diámetro). Las partículas coloidales no muestran una tendencia a sedimentarse en la disolución y son difíciles de filtrar. En el otro extremo están las partículas con dimensiones del orden de décimas de milímetro o mayores. La dispersión temporal de esas partículas en la fase líquida es conocida como una **suspensión cristalina**. Las partículas de una suspensión cristalina tienden a sedimentarse espontáneamente y son fáciles de filtrar.

La formación de precipitados ha sido estudiada durante muchos años, pero el mecanismo mediante el cual ocurre el proceso no es del todo comprendido. No obstante, lo que sí es seguro es que el tamaño de partícula de un precipitado está afectado por la solubilidad del precipitado, la temperatura, las concentraciones de los reactivos y por la velocidad a la cual estos son mezclados. El efecto neto de estas variables puede ser considerado, por lo menos cualitativamente, al suponer que el tamaño de partícula está relacionado con una sola propiedad del sistema llamada **sobresaturación relativa**, donde

$$\text{sobresaturación relativa} = \frac{Q - S}{S} \tag{12.1}$$

En esta ecuación, Q es la concentración del soluto en cualquier instante y S es la solubilidad en el equilibrio.

Generalmente, las reacciones de precipitación son tan lentas que, aun cuando el reactivo precipitante sea añadido gota a gota a la disolución de un analito, es probable que se produzca cierta sobresaturación. La evidencia experimental indica que el tamaño de la partícula de un precipitado varía inversamente con la sobresaturación relativa durante el tiempo en el que se agrega el reactivo. Entonces, cuando $(Q - S)/S$ es grande, la precipitación tiende a ser coloidal, y cuando $(Q - S)/S$ es pequeña, es más probable la formación de un sólido cristalino.

Mecanismo de formación de los precipitados

El efecto de la sobresaturación relativa sobre el tamaño de partícula puede ser explicado si suponemos que el precipitado se forma por dos vías: por **nucleación** y por **crecimiento de partícula**. El tamaño de partícula de un precipitado recién formado es determinado por el mecanismo predominante.

En la nucleación, pocos iones, átomos o moléculas (tan pocos como cuatro o cinco) se unen para formar un sólido estable. A menudo estos núcleos se forman sobre la superficie de contaminantes sólidos suspendidos, como partículas de polvo. Por lo tanto, la precipitación es conducida por la competencia entre la nucleación adicional y el crecimiento de núcleos existentes (crecimiento de partículas). Si la nucleación predomina, se producirá un precipitado formado por un gran número de partículas pequeñas, y si predomina el crecimiento, se producirá un pequeño número de partículas de mayor tamaño.

Se cree que la velocidad de nucleación se incrementa enormemente cuando aumenta la sobresaturación relativa. En cambio, cuando las sobresaturaciones relativas son altas, la velocidad de crecimiento de la partícula solo aumenta de manera moderada. Por lo tanto, cuando se forma un precipitado en condiciones de sobresaturación relativa altas, la nucleación es el principal mecanismo de precipitación y se forma un gran número de partículas pequeñas. Por otro lado, en condiciones de sobresaturación relativa bajas, la velocidad de crecimiento de las partículas tiende a predominar y entonces se deposita el sólido sobre

las partículas existentes, en lugar de los eventos de nucleación. La sobresaturación relativa baja produce suspensiones cristalinas.

Control experimental del tamaño de partícula

Las variables experimentales que minimizan la sobresaturación y, por lo tanto, producen precipitados cristalinos, incluyen temperaturas elevadas que aumentan la solubilidad del precipitado (*S* en la ecuación 12.1), disoluciones diluidas (para minimizar *Q*) y la lenta adición del agente precipitante a la disolución agitada de manera adecuada. Las últimas dos variables minimizan además la concentración del soluto (*Q*) en cualquier instante.

Si la solubilidad del precipitado es dependiente del pH, pueden producirse también partículas grandes al controlar el pH. Por ejemplo, se obtienen cristales grandes de oxalato de calcio, fáciles de filtrar, al formar el total del precipitado en un ambiente ligeramente ácido en el cual la sal es moderadamente soluble. La precipitación se completa al adicionar, poco a poco, amoniaco acuoso hasta que la acidez es lo suficientemente baja para eliminar casi todo el oxalato de calcio. El precipitado adicional, producido durante estos pasos, se deposita en las partículas sólidas formadas en el primer paso.

Por desgracia, muchos precipitados no pueden formarse como cristales bajo condiciones prácticas en el laboratorio. Un sólido coloidal se forma por lo general cuando un precipitado tiene tan baja solubilidad que *S* en la ecuación 12.1 siempre será despreciable al compararla con *Q*. Entonces, la sobresaturación relativa permanece muy alta durante la formación del precipitado y, como resultado, se obtiene una suspensión coloidal. Por ejemplo, en condiciones factibles para un análisis, los óxidos hidratados de hierro(III), aluminio, y cromo(III), y los sulfuros de la mayoría de los iones de metales pesados, solo forman coloides por su muy baja solubilidad.[4]

❮ Los precipitados que tienen muy baja solubilidad, como muchos sulfuros y óxidos hidratados, por lo general se forman como coloides.

12A.3 Precipitados coloidales

Las partículas coloidales individuales son tan pequeñas que no pueden retenerse en filtros ordinarios. Además, el movimiento browniano evita que se sedimenten en la disolución por la influencia de la gravedad. Por fortuna, es posible coagular, o aglomerar, las partículas individuales de la mayoría de los coloides para producir una masa amorfa filtrable que se sedimentará en la disolución.

Coagulación de coloides

La coagulación puede ser acelerada mediante calor, agitación o por la adición de un electrolito al medio. Para entender la efectividad de estas medidas, tenemos que discutir por qué las suspensiones coloidales son estables y no coagulan en forma espontánea.

Las suspensiones coloidales son estables porque todas las partículas del coloide tienen cargas positivas y negativas y se repelen unas a otras. Las cargas provienen de cationes o aniones que están unidos a la superficie de las partículas. Podemos demostrar que las partículas coloidales tienen carga si las colocamos entre unas placas con carga donde algunas de las partículas migrarán hacia un electrodo, mientras que otras se moverán hacia el electrodo de carga opuesta. El proceso mediante el cual los iones son retenidos *sobre la superficie de un sólido* es conocido como **adsorción**.

Adsorción es un proceso en el cual una substancia (gas, líquido o sólido) es retenida *sobre la superficie de un sólido*. En cambio, **absorción** es la retención de una substancia *dentro de los poros* de un sólido.

La adsorción de iones en un sólido iónico se origina por las fuerzas de unión normales que son las responsable del crecimiento cristalino. Por ejemplo, un ion plata en la superficie de una partícula de cloruro de plata tiene una capacidad de unión insatisfecha para aniones debido a la localización de su superficie. Los iones negativos son atraídos hacia

[4]El cloruro de plata es un buen ejemplo para mostrar que el concepto de sobresaturación relativa es imperfecto. Este compuesto se forma como un coloide, aunque su solubilidad molar no es significativamente distinta de aquella de otros compuestos, como $BaSO_4$, los cuales generalmente forman cristales.

este sitio por las mismas fuerzas que mantienen a los iones cloruro en la red del cloruro de plata. Los iones cloruro en la superficie del sólido ejercen una atracción análoga para los cationes disueltos en el disolvente.

La carga sobre una partícula coloidal formada en un análisis gravimétrico es determinada por la carga de la red del ion que está en exceso cuando se ha completado la precipitación.

El tipo y número de iones retenidos sobre la superficie de una partícula coloidal depende de manera compleja de muchas variables. Para una suspensión producida en un análisis gravimétrico, las especies químicas adsorbidas y, por lo tanto, la carga sobre las partículas, pueden ser fácilmente predichas porque las redes de iones son sostenidas con mayor fuerza que otro tipo de redes. Por ejemplo, cuando se añade primero nitrato de plata a la disolución que contiene el ion cloruro, las partículas coloidales del precipitado tienen cargas negativas por la adsorción de algunos iones cloruro en exceso. Esta carga, sin embargo, se vuelve positiva cuando se ha agregado suficiente nitrato de plata para proporcionar un exceso de iones plata. La carga de la superficie es mínima cuando el líquido sobrenadante no contiene un exceso de cualquiera de los iones.

El grado de la adsorción y, por lo tanto, la carga sobre una partícula dada, incrementan rápidamente conforme aumenta la concentración de un ion común. Con el tiempo, la superficie de la partícula se cubre con los iones adsorbidos, y la carga se vuelve constante e independiente de la concentración.

La **figura 12.1** muestra una partícula coloidal de cloruro de plata en una disolución que contiene un exceso de nitrato de plata. La **capa de adsorción primaria** se encuentra unida de manera directa a la superficie del sólido, la cual consiste principalmente en iones plata adsorbidos. Rodeando a la partícula cargada se encuentra una capa de disolución, conocida como la **capa contraiónica**, la cual contiene un exceso suficiente de iones negativos (principalmente nitratos) para balancear la carga en la superficie de la partícula. Los iones plata adsorbidos en un principio y la capa contraiónica negativa forman una **capa eléctrica doble** que le confiere estabilidad a la suspensión coloidal. Al aproximarse las partículas coloidales unas con otras, esta doble capa ejerce una fuerza electrostática de repulsión que evita la colisión y adhesión de las partículas.

La **figura 12.2*a*** muestra la carga efectiva sobre dos partículas de cloruro de plata. La curva superior representa una partícula en una disolución que contiene un exceso razonablemente grande de nitrato de plata, y la curva inferior describe una partícula en una disolución que tiene mucho menor contenido de nitrato de plata. La carga efectiva puede

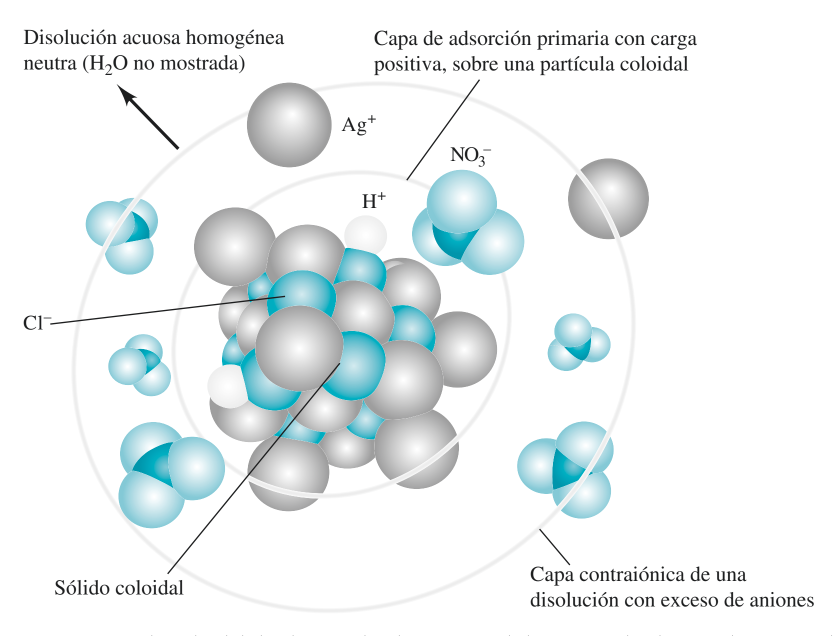


Figura 12.1 Partícula coloidal de cloruro de plata suspendida en una disolución de nitrato de plata.

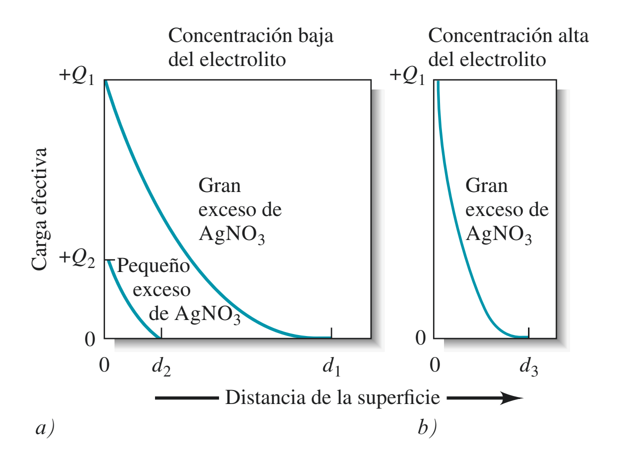


Figura 12.2 Efecto de la concentración de $AgNO_3$ y electrolitos en el grosor de la capa doble que rodea a una partícula coloidal de AgCl en una disolución que contiene en exceso $AgNO_3$.

pensarse como una medida de la fuerza de repulsión que la partícula ejerce sobre partículas semejantes en una disolución. Observe que la carga efectiva disminuye rápidamente al aumentar la distancia hacia la superficie y tiende a cero en los puntos d_1 o d_2. Esta disminución en la carga efectiva (en ambos casos positiva) es causada por la carga negativa de los contraiones en exceso en la capa doble que rodea a cada partícula. En los puntos d_1 y d_2, el número de contraiones en la capa es aproximadamente igual al número de iones adsorbidos en principio sobre la superficie de las partículas; por lo tanto, la carga efectiva de las partículas tiende a cero en este punto.

La parte superior de la **figura 12.3** representa dos partículas de cloruro de plata y sus capas contraiónicas conforme se aproximan unas con otras en el nitrato de plata concentrado mencionado anteriormente. Observe que la carga efectiva sobre las partículas evita que se aproximen unas otras a una distancia mayor que $2d_1$ —una distancia muy grande para que ocurra la coagulación−. Como se muestra en la parte inferior de la figura 12.3, en la disolución de nitrato de plata más diluida las dos partículas pueden aproximarse una a otra a una distancia $2d_2$. Por último, conforme disminuye la concentración de nitrato de plata la distancia entre partículas se vuelve lo suficientemente pequeña para que la fuerza de aglomeración tenga efecto y aparezca un precipitado coagulado.

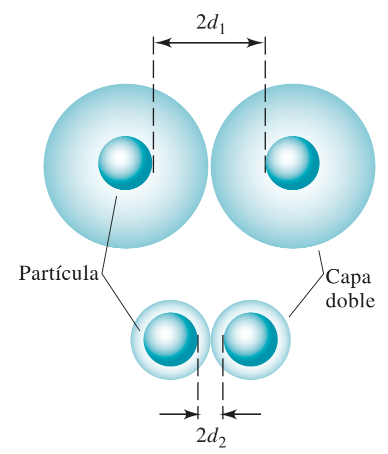


Figura 12.3 La capa eléctrica doble de un coloide está conformada por una capa de carga adsorbida en la superficie de la partícula (la primera capa de adsorción) y una capa de carga opuesta (la capa contraiónica) en la disolución rodeando a la partícula. El aumento de la concentración del electrolito tiene como efecto la disminución del volumen de la capa contraiónica y, por lo tanto, aumenta la posibilidad de coagulación.

La coagulación de una suspensión coloidal puede ser inducida mediante la aplicación de calor por un periodo breve, particularmente si es acompañado de agitación. El calor disminuye el número de iones adsorbidos y, por lo tanto, el grosor, d_i, de la capa doble. A altas temperaturas, las partículas también pueden adquirir suficiente energía cinética para romper la barrera de acercamiento impuesta por la capa doble.

Una forma aún más efectiva de coagular un coloide es aumentar la concentración del electrolito en la disolución. Si agregamos un compuesto iónico adecuado a una suspensión coloidal, la concentración de los contraiones aumenta en las inmediaciones de cada partícula. Como resultado, el volumen de la disolución que contiene suficientes contraiones para balancear la carga de la primera capa de adsorción disminuye. El efecto neto de agregar un electrolito es la contracción o disminución de la capa contraiónica, como se muestra en la **figura 12.2*b***. Las partículas pueden aproximarse más entre sí y aglomerarse.

❮ Las suspensiones coloidales a menudo pueden ser coaguladas por calor, agitación o adición de un electrolito.

Peptización de coloides

La **peptización** es el proceso en el cual un coloide coagulado regresa a su estado disperso original. Cuando un coloide coagulado es lavado, algunos de los electrolitos responsables de su coagulación se liberan del líquido interno en contacto con las partículas sólidas. La remoción de este electrolito tiene como efecto el aumento en el volumen de la capa contraiónica. Las fuerzas de repulsión responsables del estado coloidal original son reestablecidas, y las partículas se despegan a sí mismas de la masa coagulada. Los lavados se vuelven turbios conforme las partículas recién dispersadas pasan a través del filtro.

Peptización es un proceso en el cual un coloide coagulado regresa a su estado disperso.

Por lo tanto, enfrentamos un dilema cuando trabajamos con coloides coagulados. Por un lado, los lavados son necesarios para minimizar la contaminación; pero, por otra parte, si se utiliza agua pura, existe un riesgo de pérdida de muestra como resultado de la peptización. El problema es resuelto generalmente al lavar el precipitado con una disolución que contenga un electrolito que se volatilice cuando el precipitado es secado o calcinado. Por ejemplo, el cloruro de plata es lavado por lo general con una disolución diluida de ácido nítrico. Aunque el precipitado se contamina con ácido, no se causa ningún daño, ya que el ácido nítrico se elimina durante el paso de secado.

Tratamiento práctico de precipitados coloidales

Los coloides se precipitan con mayor facilidad en disoluciones calientes y agitadas que contengan suficiente electrolito para asegurar la coagulación. La filtrabilidad de un coloide coagulado suele mejorar si éste se mantiene durante una hora o más en contacto con la disolución caliente en la cual se formó. Durante este proceso, conocido como **digestión**, las moléculas de agua unidas débilmente parecen separarse del precipitado. El resultado es una masa más densa y, por lo tanto, más fácil de filtrar.

Digestión es un proceso en el cual un precipitado es calentado en la disolución a partir de la cual se formó (líquido madre) y se mantiene en contacto con la disolución.

Líquido madre es la disolución a partir de la cual se forma un precipitado.

12A.4 Precipitados cristalinos

Los precipitados cristalinos son generalmente más fáciles de filtrar y de purificar que los coloides coagulados. Además, el tamaño de las partículas cristalinas individuales y, en consecuencia, la posibilidad de filtrarlas, puede ser controlado hasta cierto punto.

Métodos para mejorar el tamaño de partícula y la filtrabilidad

El tamaño de partícula de sólidos cristalinos puede ser aumentado de manera significativa al minimizar Q o al maximizar S, o ambas acciones, en la ecuación 12.1. El valor de Q puede ser minimizado muchas veces si se utilizan disoluciones diluidas y si se agrega poco a poco el reactivo precipitante, con una agitación adecuada. A menudo S aumenta al precipitar a partir de una disolución caliente o al ajustar el pH del medio de precipitación.

La digestión aumenta la pureza y la posibilidad de filtrar precipitados coloidales y cristalinos. 

La digestión de precipitados cristalinos (sin agitación) por algún tiempo posterior a la formación a menudo genera un producto más puro y más fácil de filtrar. La mayor facilidad de filtración es causada, sin duda, por la disolución y recristalización que ocurre de forma continua y a una mayor velocidad a temperaturas elevadas. La recristalización aparentemente es el resultado de la unión entre partículas adyacentes, un proceso que produce agregados cristalinos de mayor tamaño y de fácil filtración. Esta idea es apoyada por la observación de que pequeñas mejoras en las características de filtración ocurren si la mezcla es agitada durante la digestión.

12A.5 Coprecipitación

Por otro lado, cuando *compuestos de otra manera solubles* son removidos de la disolución durante la formación del precipitado, denominamos a este proceso **coprecipitación**. La contaminación de un precipitado por una segunda sustancia cuyo producto de solubilidad ha sido excedido *no es coprecipitación*.

Coprecipitación es un proceso en el cual *compuestos normalmente solubles* son retirados de la disolución por un precipitado.

Existen cuatro tipos de coprecipitación: **adsorción superficial**, **formación de cristales mixtos**, **oclusión** y **trampa mecánica**.[5] Tanto la adsorción superficial como la formación de cristales mixtos son procesos de equilibrio, mientras que la oclusión y la trampa mecánica surgen a partir de la cinética del crecimiento cristalino.

---

[5]Seguimos el sistema simple de clasificación de fenómenos de coprecipitación propuesto por A. E. Nielsen, en *Treatise on Analytical Chemistry*, 2a. ed., I. M. Kolthoff y P. J. Elving, eds., parte I, vol. 3, p. 333, Nueva York: Wiley, 1983.

Adsorción superficial

La adsorción es una fuente común de coprecipitación y es una causa común de la contaminación de precipitados con grandes áreas de superficie específica, es decir, coloides coagulados (véase el artículo 12.1 para la definición de área específica). Aunque la adsorción sí ocurre en sólidos cristalinos, sus efectos en la pureza son por lo general indetectables debido al área superficial específica relativamente pequeña de estos sólidos.

❮ La adsorción es a menudo la mayor fuente de contaminación en coloides coagulados, pero no es significativa en precipitados cristalinos.

La coagulación de un coloide no disminuye de manera significativa la cantidad de adsorción, porque el sólido coagulado aún contiene amplias áreas de superficie internas que permanecen expuestas al disolvente (**figura 12.4**). El contaminante coprecipitado sobre el coloide coagulado consiste en la red del ion adsorbido originalmente sobre la superficie antes de la coagulación más el contraion de carga opuesta retenido en la película de disolución adyacente a la partícula. *El efecto neto de la superficie de adsorción es, por lo tanto, eliminar de la disolución a un compuesto soluble que se une como contaminante a la superficie*. Por ejemplo, el cloruro de plata coagulado que se forma durante la determinación gravimétrica del ion cloruro está contaminado con los iones plata adsorbidos al inicio con nitrato u otros aniones en la capa contraiónica. El resultado es que el nitrato de plata, un compuesto normalmente soluble, es coprecipitado con el cloruro de plata.

❮ En la adsorción, un compuesto normalmente soluble es retirado de la disolución sobre la superficie de un coloide coagulado. Este compuesto consiste en el ion adsorbido inicialmente y en un ion de carga opuesta de la capa contraiónica.

Minimización de impurezas adsorbidas sobre coloides La pureza de muchos coloides coagulados aumenta mediante la digestión. Durante este proceso, el agua es expulsada del sólido para formar una masa densa que tiene un área específica de superficie menor para la adsorción.

El lavado de un coloide coagulado con una disolución que contenga un electrolito volátil puede ser de ayuda porque de esta forma cualquier electrolito no volátil agregado antes para provocar la coagulación es desplazado por la especie química volátil. El lavado no suele remover gran parte del ion adsorbido al inicio porque la atracción entre estos iones y la superficie del sólido es demasiado fuerte. Sin embargo, ocurre un intercambio entre los iones y *contraiones* existentes en el líquido de lavado. Por ejemplo, en la determinación de plata por precipitación con iones cloruro, la primera especie química adsorbida es el cloruro. El lavado con una disolución ácida convierte la capa contraiónica a iones hidrógeno de tal forma que tanto el cloruro como los iones hidrógeno son retenidos por el sólido. El HCl volátil es eliminado cuando se seca el precipitado.

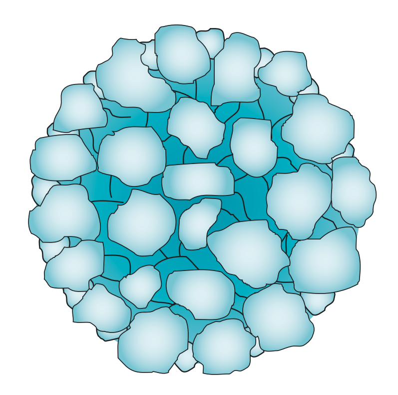


Figura 12.4 Un coloide coagulado. Esta figura sugiere que un coloide coagulado continúa exponiendo un área de superficie grande hacia la disolución del que fue formado.

ARTÍCULO 12.1

Área de superficie de los coloides

El **área de superficie** se define como el área de superficie por unidad de masa del sólido y, por lo general, tiene unidades de centímetro cuadrado por gramo. Para una masa dada del sólido, el área de superficie aumenta drásticamente conforme disminuye el tamaño de la partícula, y se vuelve enorme en el caso de los coloides. Por ejemplo, el cubo sólido mostrado en la **figura 12A.1**, el cual tiene dimensiones de 1 cm en cada lado, tiene un área de superficie de 6 cm^2. Si este cubo pesa 2 g, su área de superficie es de 6 cm^2/2 g = 3 cm^2/g. Ahora, vamos a dividir el cubo en 1000 cubos, cada uno con una longitud de 0.1 cm por lado. El área de superficie de cada cara de estos cubos es ahora 0.1 cm × 0.1 cm = 0.01 cm^2, y el área total de las seis caras del cubo es 0.06 cm^2. Y, como hay 1000 de estos cubos, el área de superficie total por los 2 g del sólido es ahora 60 cm^2; el área de superficie es 30 cm^2/g. Siguiendo en esta dirección, encontramos que el área de superficie se vuelve 300 cm^2/g cuando tenemos 10^6 cubos de 0.01 cm por cada lado. El tamaño de partícula de una suspensión cristalina típica se encuentra entre valores de 0.01 a 0.1 cm, por lo cual un precipitado cristalino típico tiene un área de superficie de entre 30 cm^2/g y 300 cm^2/g. Contraste estas cifras con aquellas de un coloide de 2 g compuesto por 10^{18} partículas, cada uno con un lado de 10^{-6} cm. En este caso, el área específica es 3×10^6 cm^2/g, que es como 3000 pies^2/g

(continúa)

($1000 \ m^2/g$). Basado en estos cálculos, 1 g de una suspensión coloidal típica tiene un área de superficie que es igual al área promedio del piso de una casa.

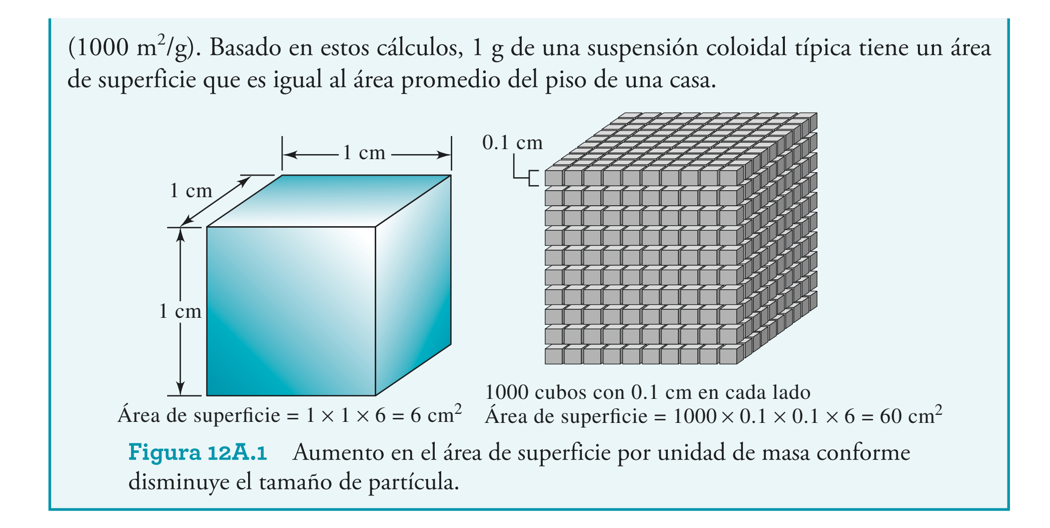


Figura 12A.1 Aumento en el área de superficie por unidad de masa conforme disminuye el tamaño de partícula.

Independientemente del método de tratamiento, un coloide coagulado siempre tiene un grado de contaminación, aun después de lavados extensivos. Como consecuencia, el error introducido en los análisis puede ser tan bajo como entre 1 a 2 ppt, como en la coprecipitación de nitrato de plata con cloruro de plata. En contraste, la coprecipitación de hidróxidos de metales pesados en los óxidos hidratados de hierro o aluminio trivalente puede resultar en errores tan grandes como varios puntos porcentuales, lo cual es intolerable.

Reprecipitación Una forma drástica, pero efectiva, de minimizar el efecto de adsorción es la **reprecipitación**. En este proceso, el sólido filtrado es disuelto y precipitado nuevamente. El primer precipitado se lleva solo una fracción del contaminante presente en el disolvente original. Por lo tanto, la disolución que contiene el precipitado redisuelto tiene una concentración de contaminantes aun menor que la original y ocurre aun una menor adsorción durante la segunda precipitación. La reprecipitación implica un aumento sustancial del tiempo requerido para un análisis. Sin embargo, suele ser necesario para precipitados como los óxidos hidratados de hierro(III) y aluminio, los cuales tienen extraordinarias tendencias a adsorber los hidróxidos de cationes de metales pesados como zinc, cadmio y manganeso.

Formación de cristales mixtos

La **formación de cristales mixtos** es un tipo de coprecipitación en la cual un ion contaminante reemplaza a un ion en la red cristalina.

En la formación de cristales mixtos, uno de los iones en la red cristalina de un sólido es reemplazado por un ion de otro elemento. Para que este intercambio ocurra, es necesario que los dos iones tengan la misma carga y que sus tamaños no difieran por más de alrededor de 5%. Además, las dos sales deberán pertenecer a la misma clase cristalina. Por ejemplo, el sulfato de bario formado al agregar cloruro de bario a una disolución que contenga iones sulfato, plomo y acetato se encuentra gravemente contaminado por sulfato de plomo. Esta contaminación ocurre aun cuando los iones acetato suelen evitar la precipitación de sulfato de plomo al formar un complejo con el plomo. En este caso, los iones plomo reemplazan algunos de los iones bario en el cristal de sulfato de bario. Otros ejemplos de coprecipitación por la formación de cristales mixtos incluyen $MgKPO_4$ en $MgNH_4PO_4$, $SrSO_4$ en $BaSO_4$, y MnS en CdS.

El grado de contaminación de cristales mixtos es regido por la ley de acción de masas y aumenta al incrementarse la relación de concentración entre el contaminante y el analito. La formación de cristales mixtos es un tipo de coprecipitación particularmente problemático porque se puede hacer poco al respecto cuando ciertas combinaciones de iones están presentes en la matriz. Este problema ocurre tanto para suspensiones coloidales como para precipitados cristalinos. Cuando se forman cristales mixtos, el ion que interfiere deberá ser separado antes del paso final de precipitación. De manera alternativa, se puede utilizar un reactivo de precipitación diferente que no forme cristales mixtos con los iones en cuestión.

Oclusión y trampa mecánica

Cuando un cristal crece con rapidez durante la formación de un precipitado, iones ajenos en la capa contraiónica pueden ser atrapados, u *ocluidos*, entre el cristal en crecimiento. Debido a la sobresaturación y, por lo tanto, también a la disminución de la velocidad de crecimiento conforme progresa la precipitación, la cantidad de material ocluido es mayor en la porción del cristal que se forma primero.

La **oclusión** es un tipo de coprecipitación en la cual un compuesto es atrapado entre una cavidad durante el rápido crecimiento cristalino.

La trampa mecánica ocurre cuando los cristales se encuentran cercanos unos de otros durante el crecimiento. Varios cristales crecen cerca unos de otros y, como consecuencia, atrapan en una pequeña cavidad una porción de la disolución.

Tanto la oclusión como la trampa mecánica son mínimas cuando la velocidad de formación del precipitado es baja, es decir, bajo condiciones de sobresaturación baja. Además, la digestión disminuye el efecto de estos tipos de coprecipitación. Sin lugar a dudas, la disolución rápida y la reprecipitación que ocurre a la elevada temperatura de la digestión abren las cavidades y permiten que las impurezas escapen hacia la disolución.

❮ La formación de cristales mixtos puede ocurrir tanto en precipitados coloidales como en cristalinos, pero la oclusión y la trampa mecánica están restringidas a los precipitados cristalinos.

Errores por coprecipitación

Las impurezas coprecipitadas pueden causar errores positivos o negativos en un análisis. Si el contaminante no es un compuesto del ion que está siendo determinado, resultará siempre en un error positivo. Por lo tanto, se observará un error positivo siempre que el cloruro de plata coloidal adsorba nitrato de plata durante un análisis para cloruro. En contraste, cuando los contaminantes contienen al ion determinado, puede ocurrir un error positivo o negativo. Por ejemplo, en la determinación de bario por precipitación en forma de sulfato de bario ocurre la oclusión de otras sales de bario. Si el contaminante ocluido es nitrato de bario, se observa un error positivo porque este compuesto tiene una masa molar mayor que el sulfato de bario que se habría formado de no haber ocurrido la coprecipitación. Si el cloruro de bario es el contaminante, el error es negativo porque su masa molar es menor que la de sal del sulfato.

❮ La coprecipitación puede provocar errores tanto negativos como positivos.

12A.6 Precipitación a partir de una disolución homogénea

La precipitación a partir de disoluciones homogéneas es una técnica en la cual un agente precipitante es generado en una disolución del analito mediante una reacción química lenta.[6] No se presentan excesos locales de reactivos porque el agente precipitante aparece gradual y homogéneamente a través de toda la disolución y reacciona de inmediato con el analito. Como resultado, la sobresaturación relativa se mantiene baja durante toda la precipitación. En general, los precipitados homogéneos que se forman, tanto coloidales como cristalinos, son más adecuados para el análisis que un sólido formado por adición directa del reactivo precipitante.

La **precipitación homogénea** es un proceso en el cual se forma un precipitado por la lenta generación homogénea de un agente precipitante en toda la disolución.

❮ Los sólidos formados por la precipitación homogénea son generalmente más puros y más fáciles de filtrar que los precipitados generados por la adición directa de un reactivo a la disolución del analito.

La urea se utiliza a menudo para la generación homogénea del ion hidróxido. La reacción se puede expresar por medio de la ecuación

$$(H_2N)_2CO + 3H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$$

Esta hidrólisis procede en forma lenta a temperaturas ligeramente por debajo de los 100º C, y requiere de 1 a 2 horas para completar una precipitación típica. La urea es en particular valiosa para la precipitación de óxidos hidratados o sales básicas. Por ejemplo, los óxidos hidratados de hierro(III) y aluminio formados por la adición directa de base son masas enormes y gelatinosas que están muy contaminadas y son difíciles de filtrar. En contraste, cuando estos mismos productos se obtienen por generación homogénea del ion hidróxido, son densos, fáciles de filtrar y tienen una pureza considerablemente alta. La **figura 12.5** muestra un precipitado de óxido de aluminio hidratado formado por la adición directa de una base y por la precipitación homogénea con urea. La precipita-



Figura 12.5 Hidróxido de aluminio formado por la adición directa de amoniaco (izquierda) y la producción homogénea de hidróxido (derecha).

[6]Para una referencia general sobre esta técnica, véase L. Gordon, M. L. Salutsky y H. H. Willard, *Precipitation from Homogeneous Solution*, Nueva York: Wiley, 1959.

ción homogénea de precipitados cristalinos también resulta en un aumento notable en el tamaño del cristal, así como en un aumento en la pureza del mismo.

La **tabla 12.1** presenta los métodos representativos basados en la precipitación por reactivos generados de manera homogénea.

TABLA 12.1

Métodos para la generación homogénea de agentes precipitantes

Agente precipitante	Reactivo	Reacción de generación	Elementos precipitados
OH^-	Urea	$(NH_2)_2CO + 3H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$	Al, Ga, Th, Bi, Fe, Sn
PO_4^{3-}	Trimetil fosfato	$(CH_3O)_3PO + 3H_2O \rightarrow 3CH_3OH + H_3PO_4$	Zr, Hf
$C_2O_4^{2-}$	Etil oxalato	$(C_2H_5)_2C_2O_4 + 2H_2O \rightarrow 2C_2H_5OH + H_2C_2O_4$	Mg, Zn, Ca
SO_4^{2-}	Sulfato dimetílico	$(CH_3O)_2SO_2 + 4H_2O \rightarrow 2CH_3OH + SO_4^{2-} + 2H_3O^+$	Ba, Ca, Sr, Pb
CO_3^{2-}	Ácido tricloroacético	$Cl_3CCOOH + 2OH^- \rightarrow CHCl_3 + CO_3^{2-} + H_2O$	La, Ba, Ra
H_2S	Tioacetamida*	$CH_3CSNH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CONH_2 + H_2S$	Sb, Mo, Cu, Cd
DMG†	Biacetil + hidroxilamina	$CH_3COCOCH_3 + 2H_2NOH \rightarrow DMG + 2H_2O$	Ni
HOQ‡	8-Acetoxiquinolina §	$CH_3COOQ + H_2O \rightarrow CH_3COOH + HOQ$	Al, U, Mg, Zn

*$CH_3—C(=S)—NH_2$

†DMG = Dimetilglioxima = $CH_3—C(=N—OH)—C(=N—OH)—CH_3$

‡HOQ = 8-Hidroxiquinolina = [estructura de la 8-hidroxiquinolina: OH, N]

§$CH_3—C(=O)—O$— [anillo de quinolina, N]

12A.7 Secado y calcinación de precipitados

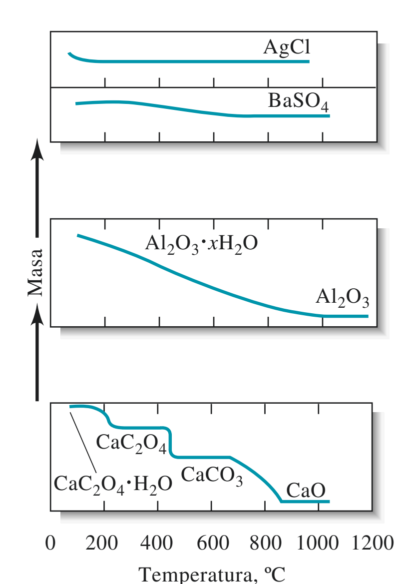


Figura 12.6 Efecto de la temperatura sobre la masa del precipitado.

Después de la filtración, un precipitado gravimétrico es calentado hasta que su masa se vuelve constante. El calor elimina el disolvente y otras especies químicas volátiles transportadas con el precipitado. Algunos precipitados también son calcinados para descomponer el sólido y formar un compuesto de composición conocida. Este nuevo compuesto es comúnmente llamado *forma de pesada*.

La temperatura requerida para producir una forma de pesada adecuada varía de precipitado en precipitado. La **figura 12.6** muestra la pérdida de masa como una función de la temperatura para diferentes precipitados analíticos comunes. Estos datos fueron obtenidos con una termobalanza automática:[7] un instrumento que registra continuamente la masa de una sustancia conforme aumenta su temperatura a una velocidad constante (**figura 12.7**). La aplicación de calor a tres de los precipitados —cloruro de plata, sulfato de bario y óxido de aluminio—ocasiona solo la eliminación de agua y probablemente de electrolitos volátiles. Observe la amplia diferencia en las temperaturas requeridas para producir un precipitado anhidro de masa constante. La humedad se elimina por completo del cloruro de plata a una temperatura superior a 110 °C, pero la deshidratación del óxido de aluminio no se completa hasta que se alcanza una temperatura mayor a 1000 °C. El óxido de aluminio formado de manera homogénea con urea puede ser deshidratado por completo a alrededor de 650 °C.

[7]Para descripciones de termobalanzas, véase D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6a. ed., cap. 31, Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007; P. Gabbot, ed. *Principles and Applications of Thermal Analysis*, cap. 3, Ames, IA: Blackwell, 2008; W. W. Wendlandt, *Thermal Methods of Analysis*, 3a. ed., Nueva York: Wiley, 1985; A. J. Paszto, en *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, F. Settle, ed., cap. 50, Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1997.

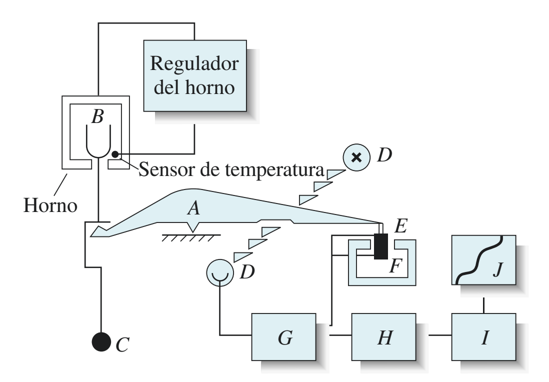


Figura 12.7 Diagrama de una termobalanza: *A*: barra; *B*: soporte y recipiente para la muestra; *C*: contrapeso; *D*: lámpara y fotodiodos; *E*: bobina; *F*; imán; *G*: amplificador de control; *H*: calculador de tara; *I*: amplificador; y *J*: registrador. (Reimpreso con autorización de Mettler Toledo, Inc., Columbus, OH.)

La curva térmica para el oxalato de calcio es mucho más compleja que las mostradas en la figura 12.6. Por debajo de 135 °C, el agua que no se ha unido se elimina para formar $CaC_2O_4{\cdot}H_2O$. Después este compuesto se convierte en oxalato anhidro CaC_2O_4 a 225 °C. El cambio abrupto en la masa a casi 450 °C indica la descomposición del oxalato de calcio en carbonato de calcio y monóxido de carbono. El paso final en la curva representa la conversión del carbonato a óxido de calcio y dióxido de carbono. Como puede verse, el compuesto pesado finalmente en la determinación gravimétrica del calcio basada en la precipitación del oxalato depende en gran medida de la temperatura de calcinación.

La temperatura requerida para deshidratar completamente un precipitado puede ser tan baja como 100 °C o tan alta como 1000 °C.

El registro de las curvas de descomposición térmica es llamado **análisis termogravimétrico** y las curvas que representan la masa contra la temperatura son llamadas **termogramas**.

12B CÁLCULO DE RESULTADOS A PARTIR DE DATOS GRAVIMÉTRICOS

Los resultados de un análisis gravimétrico se calculan por lo general a partir de dos mediciones experimentales: la masa de la muestra y la masa de un producto de composición conocida. Los siguientes ejemplos muestran cómo se llevan a cabo dichos cálculos.

EJEMPLO 12.1

El calcio en 200.0 mL de una muestra de agua natural fue determinado por la precipitación del catión en forma de CaC_2O_4. El precipitado fue filtrado, lavado y calcinado en un crisol vacío con una masa de 26.6002 g. La masa del crisol más CaO (56.077 g/mol) fue de 26.7134 g. Calcule la concentración de Ca (40.078 g/mol) en la muestra de agua en unidades de gramos por 100 mL de agua.

Solución

La masa del CaO es

$$26.7134\text{g} - 26.6002 = 0.1132\ \text{g}$$

El número de moles de Ca en la muestra es igual al número de moles de CaO, o

$$\text{cantidad de Ca} = 0.1132\,\text{g}\,\cancel{\text{CaO}} \times \frac{1\,\cancel{\text{mol CaO}}}{56.077\,\cancel{\text{g CaO}}} \times \frac{1\,\text{mol Ca}}{\cancel{\text{mol CaO}}}$$

$$= 2.0186 \times 10^{-3}\,\text{mol Ca}$$

$$\text{conc. de Ca} = \frac{2.0186 \times 10^{-3}\ \cancel{\text{mol Ca}} \times 40.078\ \text{g Ca}/\cancel{\text{mol Ca}}}{200\ \text{mL de muestra}} \times \frac{100}{100}$$

$$= 0.04045\ \text{g}/100\ \text{mL de muestra}$$

EJEMPLO 12.2

Un mineral que contiene hierro se analizó al disolver una muestra de 1.1324 g en HCl concentrado. La disolución resultante fue diluida con agua y el hierro(III) fue precipitado como el óxido hidratado $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ por la adición de NH_3. Después de la filtración y el lavado, el residuo fue calcinado a alta temperatura para producir 0.5394 g de Fe_2O_3 puro (159.69 g/mol). Calcule *a)* el % de Fe (55.847 g/mol) y *b)* el % de Fe_3O_4 (231.54 g/mol) en la muestra.

Solución

Para ambos incisos de este problema, necesitamos calcular el número de moles de Fe_2O_3. Entonces,

$$\text{cantidad de } Fe_2O_3 = 0.5394 \text{ g } Fe_2O_3 \times \frac{1 \text{ mol } Fe_2O_3}{159.69 \text{ g } Fe_2O_3}$$

$$= 3.3778 \times 10^{-3} \text{ mol } Fe_2O_3$$

a) El número de moles de Fe es el doble de moles de Fe_2O_3 y

$$\text{masa de Fe} = 3.3778 \times 10^{-3} \text{ mol } Fe_2O_3 \times \frac{2 \text{ mol Fe}}{\text{mol } Fe_2O_3} \times \frac{55.847 \text{ g Fe}}{\text{mol Fe}}$$

$$= 0.37728 \text{ g Fe}$$

$$\% \text{ Fe} = \frac{0.37728 \text{ g Fe}}{1.1324 \text{ g de muestra}} \times 100\% = 33.32\%$$

b) Como se muestra en la siguiente ecuación balanceada, 3 moles de Fe_2O_3 son equivalentes químicamente a 2 moles de Fe_3O_4, es decir,

$$3Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_3O_4 + \frac{1}{2}O_2$$

$$\text{masa de } Fe_3O_4 = 3.3778 \times 10^{-3} \text{ mol } Fe_2O_3 \times \frac{2 \text{ mol } Fe_3O_4}{3 \text{ mol } Fe_2O_3} \times \frac{231.54 \text{ g } Fe_3O_4}{\text{mol } Fe_3O_4}$$

$$= 0.52140 \text{ g } Fe_3O_4$$

$$\% \text{ } Fe_3O_4 = \frac{0.5140 \text{ g } Fe_3O_4}{1.1324 \text{ g de muestra}} \times 100\% = 46.04\%$$

Observe que todos los factores constantes en cada parte de este ejemplo, como las masas molares y las proporciones estequiométricas, pueden combinarse en un solo factor llamado **factor gravimétrico**. Para el inciso *a*, tenemos

$$\text{factor gravimétrico} = \frac{1 \text{ mol } Fe_2O_3}{159.69 \text{ g } Fe_2O_3} \times \frac{2 \text{ mol Fe}}{\text{mol } Fe_2O_3} \times \frac{55.847 \text{ g Fe}}{\text{mol Fe}} = 0.69944 \frac{\text{g Fe}}{\text{g } Fe_2O_3}$$

Para el inciso *b*, el factor gravimétrico es

$$\text{factor gravimétrico} = \frac{1 \text{ mol } Fe_2O_3}{159.69 \text{ g } Fe_2O_3} \times \frac{2 \text{ mol } Fe_3O_4}{3 \text{ mol } Fe_2O_3} \times \frac{231.54 \text{ g } Fe_3O_4}{\text{mol } Fe_3O_4}$$

$$= 0.96662 \frac{\text{g } Fe_3O_4}{\text{g } Fe_2O_3}$$

Los factores constantes combinados en un cálculo gravimétrico son conocidos como **factor gravimétrico**. Cuando el factor gravimétrico es multiplicado por la masa de la sustancia pesada, el resultado es la masa buscada de la sustancia.

EJEMPLO 12.3

Una muestra de 0.2356 g que contiene *únicamente* NaCl (58.44 g/mol) y $BaCl_2$ (208.23 g/mol) produjo 0.4637 g de AgCl (143.32 g/mol) seco. Calcule el porcentaje de cada compuesto de halógeno en la muestra.

Solución

Si x es la masa de NaCl en gramos y y, la masa de $BaCl_2$ en gramos, podemos escribir como una primera ecuación

$$x + y = 0.2356 \text{ g de muestra}$$

Para obtener la masa de AgCl a partir del NaCl, escribimos una expresión para el número de moles de AgCl formados a partir del NaCl, es decir,

$$\text{cantidad de AgCl a partir de NaCl} = x \text{ g NaCl} \times \frac{1 \text{ mol NaCl}}{58.44 \text{ g NaCl}} \times \frac{1 \text{ mol AgCl}}{\text{mol NaCl}}$$
$$= 0.017111x \text{ mol AgCl}$$

La masa del AgCl a partir de esta fuente es

$$\text{masa de AgCl a partir de NaCl} = 0.017111x \text{ mol AgCl} \times 143.32 \frac{\text{g AgCl}}{\text{mol AgCl}}$$
$$= 2.4524x \text{ g AgCl}$$

Procediendo de esta manera, podemos escribir que el número de moles de AgCl a partir del $BaCl_2$ está definido por

$$\text{cantidad de AgCl a partir de BaCl}_2 = y \text{ g BaCl}_2 \times \frac{1 \text{ mol BaCl}_2}{208.23 \text{ g BaCl}_2} \times \frac{2 \text{ mol AgCl}}{\text{mol BaCl}_2}$$
$$= 9.605 \times 10^{-3}y \text{ mol AgCl}$$

$$\text{masa de AgCl a partir de BaCl}_2 = 9.605 \times 10^{-3}y \text{ mol AgCl} \times 143.32 \frac{\text{g AgCl}}{\text{mol AgCl}}$$
$$= 1.3766y \text{ g AgCl}$$

Puesto que 0.4637 g de AgCl provienen de los dos compuestos, podemos escribir

$$2.4524x \text{ g AgCl} + 1.3766y \text{ g AgCl} = 0.4637 \text{ g AgCl, o para simplificar,}$$
$$2.4524x + 1.3766y = 0.4637$$

La primera ecuación puede ser reescrita como

$$y = 0.2356 - x$$

Sustituyendo en la ecuación previa obtenemos

$$2.4524x + 1.3766(0.2356 - x) = 0.4637$$

(continúa)

la cual se puede reordenar como

$$1.0758x = 0.13942$$

$$x = \text{masa de NaCl} = 0.12960 \text{ g NaCl}$$

$$\% \text{NaCl} = \frac{0.12960 \text{ g NaCl}}{0.2356 \text{ g de muestra}} \times 100\% = 55.01\%$$

$$\% \text{BaCl}_2 = 100.00\% - 55.01\% = 44.99\%$$

Resumen de hoja de cálculo En algunos problemas químicos, dos o más ecuaciones simultáneas deben resolverse para obtener el resultado deseado. El ejemplo 12.3 es uno de esos problemas. En el capítulo 6 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, el método de determinantes y el método de la matriz inversa son explorados para resolver dichas ecuaciones. El método de la matriz es extendido para resolver un sistema de cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas. El método de la matriz es empleado para confirmar los resultados del ejemplo 12.3.

Los métodos gravimétricos no requieren un paso de calibración o estandarización (como sí lo requieren otros procedimientos analíticos, con excepción de la coulombimetría) porque los resultados son calculados directamente a partir de los datos experimentales y de las masas atómicas. Por lo tanto, cuando solo se analizan una o dos muestras, un procedimiento gravimétrico puede ser el método de elección porque demanda menos tiempo y esfuerzo que un proceso que requiere la preparación de estándares y de calibración.

12C APLICACIONES DE LOS MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS

Los métodos gravimétricos han sido desarrollados para la mayoría de los aniones y cationes inorgánicos, así como para especies químicas neutras, como agua, dióxido de azufre, dióxido de carbono y yodo. También pueden determinarse una gran variedad de sustancias orgánicas mediante métodos gravimétricos. Los ejemplos más comunes incluyen la determinación de lactosa en productos lácteos, de salicilatos en preparaciones de fármacos, de fenolftaleína en laxantes, de nicotina en pesticidas, de colesterol en cereales y de benzaldehído en extractos de almendra. De hecho, los métodos gravimétricos son de los que tienen aplicaciones más amplias entre todos los procedimientos analíticos.

12C.1 Agentes precipitantes inorgánicos

La **tabla 12.2** enlista agentes inorgánicos precipitantes comunes. Estos reactivos forman comúnmente sales poco solubles u óxidos hidratados con el analito. Como puede ver en las entradas para cada agente, pocos reactivos inorgánicos son selectivos.

TABLA 12.2

Algunos agentes precipitantes inorgánicos

Agente precipitante	Elemento precipitado
$NH_3(ac)$	**Be** (BeO), **Al** (Al_2O_3), **Sc** (Sc_2O_3), Cr (Cr_2O_3)†, **Fe** (Fe_2O_3), Ga (Ga_2O_3), Zr (ZrO_2), **In** (In_2O_3), Sn (SnO_2), U (U_3O_8)
H_2S	Cu (CuO)†, **Zn** (ZnO o $ZnSO_4$), **Ge** (GeO_2), As ($\underline{As_2O_3}$ o As_2O_5), Mo (MoO_3), Sn (SnO_2)†, Sb ($\underline{Sb_2O_3}$), o Sb_2O_5), Bi (Bi_2S_3)
$(NH_4)_2S$	Hg ($\underline{HgS}$), Co (Co_3O_4)
$(NH_4)_2HPO_4$	**Mg** ($Mg_2P_2O_7$), Al ($AlPO_4$), Mn ($Mn_2P_2O_7$), Zn ($Zn_2P_2O_7$), Zr ($Zr_2P_2O_7$), Cd ($Cd_2P_2O_7$), Bi ($BiPO_4$)
H_2SO_4	Li, Mn, **Sr**, **Cd**, **Pb**, **Ba** (todos en forma de sulfatos)
H_2PtCl_6	K (K_2PtCl_6 o Pt), Rb ($\underline{Rb_2PtCl_6}$), Cs ($\underline{Cs_2PtCl_6}$)
$H_2C_2O_4$	Ca (CaO), Sr (SrO), **Th** (ThO_2)
$(NH_4)_2MoO_4$	Cd ($CdMoO_4$)†, Pb ($\underline{PbMoO_4}$)

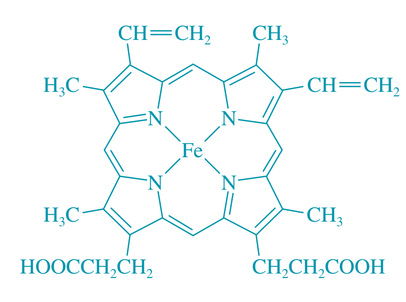
*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

HCl	**Ag** (AgCl), Hg (Hg_2Cl_2), Na (como NaCl a partir de alcohol butílico), Si (SiO_2)
$AgNO_3$	**Cl** (AgCl), Br (<u>AgBr</u>), I(<u>AgI</u>)
$(NH_4)_2CO_3$	**Bi** (Bi_2O_3)
NH_4SCN	Cu [$Cu_2(SCN)_2$]
$NaHCO_3$	Ru, Os, Ir (precipitados como óxidos hidratados, reducido con H_2 al estado metálico)
HNO_3	Sn (SnO_2)
H_5IO_6	Hg [$Hg_5(IO_6)_2$]
NaCl, $Pb(NO_3)_2$	F (PbClF)
$BaCl_2$	**SO_4^{2-}** ($BaSO_4$)
$MgCl_2$, NH_4Cl	PO_4^{3-} ($Mg_2P_2O_7$)

*Las negritas indican que el análisis gravimétrico es el método preferido para el elemento o ion. La forma pesada es indicada en paréntesis.

†La daga indica que el método gravimétrico es raramente utilizado. Un subrayado indica el método gravimétrico más confiable.

Fuente: Tomado de W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundell, H. A. Bright y J. I. Hoffman, *Applied Inorganic Analysis*, Nueva York: Wiley, 1953. Reimpreso con autorización de los propietarios de los derechos de autor.





Los quelatos son compuestos cíclicos metalo-orgánicos en los cuales el metal forma parte de anillos de cinco o seis miembros. El quelato representado aquí es el grupo hemo, el cual forma una parte de la hemoglobina, la molécula transportadora de oxígeno en la sangre humana. Observe los cuatro anillos de seis miembros que se forman con Fe^{2+}.

12C.2 Agentes reductores

La **tabla 12.3** enlista varios reactivos que convierten un analito a su forma elemental para pesarlo.

TABLA 12.3

Algunos agentes reductores utilizados en métodos gravimétricos

Agente reductor	Analito
SO_2	Se, Au
$SO_2 + H_2NOH$	Te
H_2NOH	Se
$H_2C_2O_4$	Au
H_2	Re, Ir
HCOOH	Pt
$NaNO_2$	Au
$SnCl_2$	Hg
Reducción electrolítica	Co, Ni, Cu, Zn Ag, In, Sn, Sb, Cd, Re, Bi

12C.3 Agentes precipitantes orgánicos

Numerosos reactivos orgánicos han sido desarrollados para la determinación gravimétrica de especies químicas inorgánicas. Algunos de estos reactivos son notablemente más selectivos en sus reacciones que la mayoría de los reactivos inorgánicos enlistados en la tabla 12.2. Existen dos tipos de reactivos orgánicos: unos forman productos no iónicos ligeramente solubles llamados **compuestos de coordinación** y los otros forman productos en los cuales los enlaces entre las especies químicas inorgánicas y el reactivo son principalmente iónicos.

Los reactivos orgánicos que producen compuestos de coordinación poco solubles comúnmente contienen al menos dos grupos funcionales. Cada uno de estos grupos es capaz de formar enlaces con un catión al donar un par de electrones. Los grupos funcionales se encuentran localizados en la molécula de tal forma que de la reacción resulta un anillo de cinco o seis miembros. Los reactivos que forman compuestos de este tipo son llamados **agentes quelantes** y sus productos son llamados **quelatos** (véase el capítulo 17).

Los quelatos metálicos son relativamente no polares y, como consecuencia, tienen solubilidades que son bajas en agua, pero altas en líquidos orgánicos. Por lo general, estos compuestos poseen bajas densidades y suelen ser de color intenso. Debido a que no se humedecen por el agua, los compuestos de coordinación eliminan con facilidad su humedad a bajas temperaturas. En los párrafos siguientes describimos dos reactivos quelantes utilizados a menudo.

8-Hidroxiquinolina (oxina)

Alrededor de dos docenas de cationes forman quelatos poco solubles con la 8-hidroxiquinolina. La estructura del 8-hidroxiquinolato de magnesio es típica de estos quelatos.



Complejo de magnesio con 8-hidroxiquinolina.

$$2\ (\text{8-hidroxiquinolina: N, OH}) + Mg^{2+} \rightarrow (\text{O, N} \rightarrow Mg \leftarrow \text{N, O}) + 2H^{+}$$

Las solubilidades de los 8-hidroxiquinolatos metálicos varían ampliamente de catión en catión y son dependientes del pH porque la 8-hidroxiquinolina es siempre desprotonada durante una reacción de quelación. Por lo tanto, podemos obtener un grado considerable de selectividad en el uso de 8-hidroxiquinolina al controlar el pH.

Dimetilglioxima

La dimetilglioxima es un agente precipitante orgánico de especificidad incomparable. Solo el níquel(II) es precipitado a partir de una disolución ligeramente alcalina. La reacción es



El complejo níquel-dimetilglioxima tiene una apariencia espectacular, como se muestra en la lámina a color 7 del material de apoyo al final de libro; tiene un bello e intenso color rojo.

$$2\ CH_3-\underset{\underset{\displaystyle OH}{\|N}}{C}-\underset{\underset{\displaystyle OH}{\|N}}{C}-CH_3 + Ni^{2+} \rightarrow [(H_3C)(CH_3)C_2N_2O_2H]_2Ni + 2H^{+}$$

Este precipitado es tan voluminoso que solo pueden manejarse bajas cantidades de níquel de manera conveniente. También tiene una tendencia a ascender por las paredes del contenedor cuando se le filtra y lava. El sólido es secado convenientemente a 110 °C y tiene la composición $C_8H_{14}N_4NiO_4$.

Tetrafenilborato de sodio

B⁻

Na⁺

Tetrafenilborato de sodio.

El tetrafenilborato de sodio, $(C_6H_5)_4B^-Na^+$, es un ejemplo importante de un reactivo precipitante orgánico que forma precipitados similares a sales. En disoluciones ácidas frías de minerales es un agente precipitante casi específico para los iones potasio y amonio. Los precipitados tienen composición estequiométrica y contienen un mol de potasio o amonio por cada mol de ion tetrafenilborato. Estos compuestos iónicos se filtran con facilidad y pueden ser llevados a masa constante a temperaturas de entre 105 °C y 120 °C. Solo el mercurio(II), el rubidio y el cesio interfieren y deben ser eliminados mediante un tratamiento previo.



Modelo molecular del tetrafenilborato de sodio.

12C.4 Análisis de grupos funcionales orgánicos

Varios reactivos reaccionan de manera selectiva con ciertos grupos funcionales orgánicos y, por lo tanto, pueden ser utilizados para la determinación de la mayoría de los compuestos que contienen estos grupos. La **tabla 12.4** contiene una lista de reactivos gravimétricos para grupos funcionales. Varias de las reacciones mostradas pueden ser utilizadas también para determinaciones espectrofotométricas y volumétricas.

TABLA 12.4

Métodos gravimétricos para grupos funcionales orgánicos

Grupo funcional	Bases del método	Reacción y producto pesado*
Carbonilo	Masa del precipitado con 2,4-dinitrofenilhidrazina	$RCHO + H_2NNHC_6H_3(NO_2)_2 \rightarrow \underline{R{-}CH = NNHC_6H_3(NO_2)_2(s)} + H_2O$ (RCOR′ reacciona de manera similar)
Carbonilo aromático	Masa de CO_2 formada a 230 °C en quinolina; CO_2 destilado, absorbido y pesado	$ArCHO \xrightarrow[CuCO_3]{230\ °C} Ar + \underline{CO_2(g)}$
Metoxilo y etoxilo	Masa de AgI formada después de la destilación y descomposición del CH_3I o C_2H_5I	$ROCH_3 + HI \rightarrow ROH + CH_3I$; $RCOOH_3 + HI \rightarrow RCOOH + CH_3I$; $ROC_2H_5 + HI \rightarrow ROH + C_2H_5I$ } $CH_3I + Ag^+ + H_2O \rightarrow \underline{AgI(s)} + CH_3OH$
Nitro aromático	Masa perdida de Sn	$RNO_2 + \frac{3}{2}\underline{Sn(s)} + 6H^+ \rightarrow RNH_2 + \frac{3}{2}Sn^{4+} + 2H_2O$
Azo	Masa perdida de Cu	$RN = NR' + 2\underline{Cu}(s) + 4H^+ \rightarrow RNH_2 + R'NH_2 + 2Cu^{2+}$
Fosfato	Masa de sal de Ba	$ROP(=O)(OH)_2 + Ba^{2+} \rightarrow \underline{ROP(=O)O_2Ba(s)} + 2H^+$
Ácido sulfámico	Masa de $BaSO_4$ después de la oxidación con HNO_2	$RNHSO_3H + HNO_2 + Ba^{2+} \rightarrow ROH + \underline{BaSO_4}(s) + N_2 + 2H^+$
Ácido sulfínico	Masa de Fe_2O_3 después de la calcinación del sulfinato de hierro(III)	$3ROSOH + Fe^{3+} \rightarrow (ROSO)_3Fe(s) + 3H^+$; $(ROSO)_3Fe \xrightarrow[O_2]{} CO_2 + H_2O + SO_2 + \underline{Fe_2O_3}(s)$

*La sustancia pesada está subrayada.

12C.5 Gravimetría de volatilización

Los dos métodos gravimétricos más comunes basados en la volatilización son aquellos utilizados para determinar agua y dióxido de carbono. El agua es destilada cuantitativamente mediante calentamiento a partir de varios materiales. En la determinación directa, el vapor de agua es colectado en cualquier desecante sólido y su masa es determinada a partir de la ganancia de masa del desecante. El método indirecto, en el cual la cantidad de agua es determinada mediante la pérdida de masa de la muestra durante el calentamiento, es menos satisfactorio porque debe suponerse que el agua es el único componente volatilizado. Sin embargo, este supuesto puede causar problemas si cualquiera de los componentes del precipitado es volátil. No obstante, el método indirecto es ampliamente utilizado para determinar el contenido de agua en productos comerciales. Por ejemplo, un instrumento semiautomático para la determinación de humedad en granos de cereales puede ser adquirido en el mercado. Consiste en una balanza de plataforma sobre la cual una muestra de 10 g es calentada mediante una lámpara infrarroja. El porcentaje de humedad se lee directamente.

❮ Instrumentos automáticos para la determinación rutinaria de agua en varios productos agrícolas y comerciales son distribuidos por varios fabricantes de instrumentos.

Un ejemplo de procedimiento gravimétrico que involucra la volatilización de dióxido de carbono es la determinación del contenido de hidrógeno carbonato de sodio o bicarbonato de sodio en las tabletas de un antiácido. Una muestra pesada de tabletas finamente molidas es tratada con ácido sulfúrico diluido para convertir el bicarbonato de sodio en dióxido de carbono:

$$NaHCO_3(ac) + H_2SO_4(ac) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l) + NaHSO_4(ac)$$

Como se muestra en la **figura 12.8**, esta reacción es realizada en un matraz conectado primero a un tubo que contiene $CaSO_4$ que elimina el vapor de agua del flujo de la reacción inicial para producir un flujo de CO_2 puro en nitrógeno. Después, estos gases pasan a través de un tubo de absorción previamente pesado que contiene el absorbente Ascarita II,[8] el cual consiste en hidróxido de sodio absorbido sobre un silicato no fibroso. Este material retiene dióxido de carbono por la reacción

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

[8]Thomas Scientific, Swedesboro, NJ.

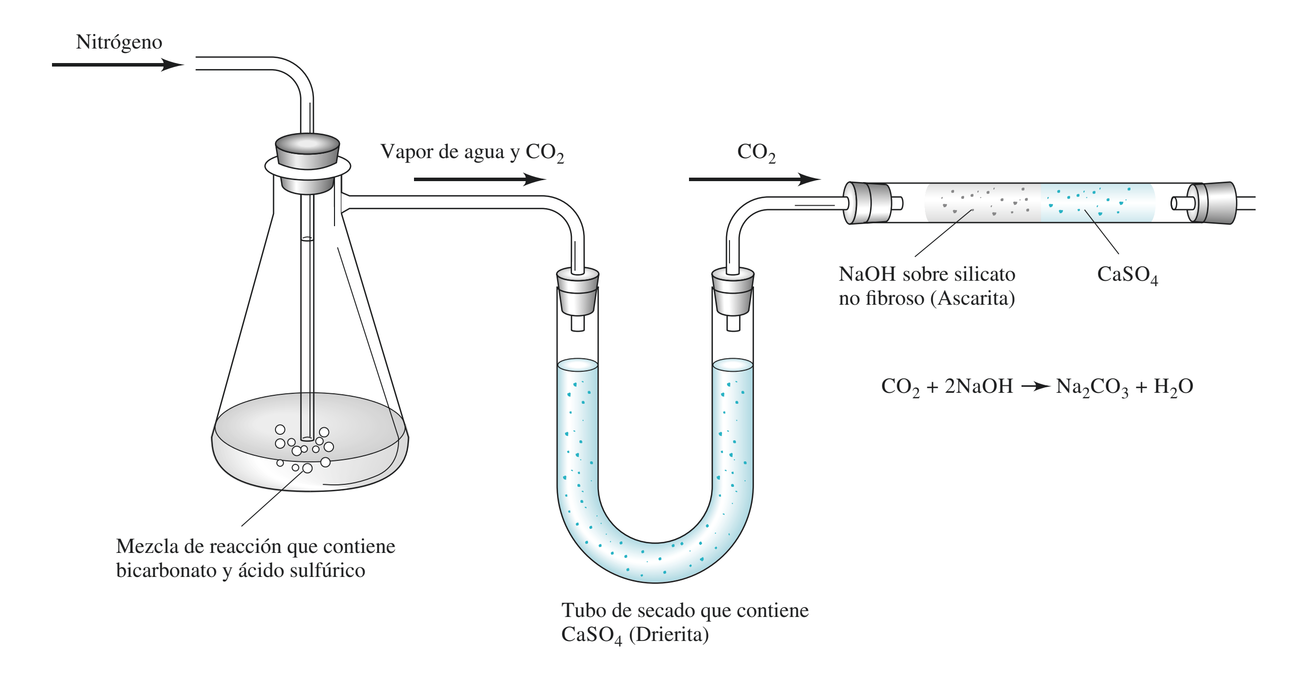


Figura 12.8 Instrumento para determinar el contenido de bicarbonato de sodio o hidrógeno carbonato de sodio de tabletas de antiácidos por medio de un procedimiento gravimétrico de volatilización.

El tubo de absorción debe contener también un desecante como $CaSO_4$ para evitar la pérdida del agua producida en esta última reacción.

Los sulfuros y sulfitos pueden también ser determinados mediante volatilización. El sulfuro de hidrógeno o el dióxido de azufre liberados a partir de la muestra después del tratamiento con ácido es colectado en un absorbente adecuado.

Finalmente, el método clásico para la determinación de carbono e hidrógeno en compuestos orgánicos es el procedimiento gravimétrico de volatilización en el cual los productos de combustión (H_2O y CO_2) son recolectados selectivamente en absorbentes pesados. El aumento en la masa sirve como la variable analítica.

TAREA EN LÍNEA

Si tiene acceso en línea a las revistas de la *American Chemical Society (Sociedad Americana de Química)* en su campus, localice uno de los artículos sobre análisis clásicos escrito por C. M. Beck.[9] Puede encontrar estos artículos utilizando sus identificadores de objeto digitales (DOI, por sus siglas en inglés) en el sitio web DOI: http://**www.doi.org/**. Beck realiza una firme defensa para revivir el análisis clásico. ¿Cuál es la definición de Beck de análisis clásico? ¿Por qué Beck sostiene que el análisis clásico debe ser retomado en esta era de instrumentos automatizados y computarizados? ¿Qué solución propone para el problema del número cada vez menor de analistas clásicos calificados? Enliste tres razones por las cuales, bajo el punto de vista de Beck, debe mantenerse una cantidad de analistas clásicos.

[9] C. M. Beck, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*(4), 224A–239A, **DOI:** 10.1021/ac00076a001; C. M. Beck, *Anal. Chem.*, **1991**, *63*(20), 993A–1003A, **DOI:** 10.1021/ac00020a002; C. M. Beck, *Metrologia*, **1997**, *34*(1), 19–30, **DOI:** 10.1088/0026-1394/34/1/4.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

12.1 Explique la diferencia entre

*a) un precipitado coloidal y uno cristalino.
b) un método gravimétrico de precipitación y un método gravimétrico de volatilización.
*c) precipitación y coprecipitación.
d) peptización y coagulación de un coloide.
*e) oclusión y formación de un cristal mixto.
f) nucleación y crecimiento de partícula.

12.2 Defina

*a) digestión.
b) adsorción.
*c) reprecipitación.
d) precipitación a partir de una disolución homogénea.
*e) capa contraiónica.
f) líquido madre.
*g) sobresaturación.

***12.3** ¿Cuáles son las características estructurales de un agente quelante?

12.4 ¿Cómo puede variarse la sobresaturación relativa durante la formación de un precipitado?

***12.5** Una disolución acuosa contiene $NaNO_3$ y KBr. El ion bromuro es precipitado como AgBr por la adición de $AgNO_3$. Después de un exceso del agente precipitante añadido,

a) ¿cuál es la carga sobre la superficie de las partículas coloidales coaguladas?
b) ¿cuál es la fuente de la carga?
c) ¿qué iones conforman la capa contraiónica?

12.6 Sugiera un método mediante el cual pueda precipitarse Ni^{2+} homogéneamente como NiS.

***12.7** ¿Qué es la peptización y cómo puede evitarse?

12.8 Sugiera un método de precipitación para la separación de K^+ a partir de Na^+ y Li^+.

12.9 Escriba una ecuación mostrando cómo la masa buscada de una sustancia puede convertirse a la masa de la sustancia pesada del lado derecho.

Incógnita	Pesada	Buscada	Pesada
*a) SO_2	$BaSO_4$	f) $MnCl_2$	Mn_3O_4
b) Mg	$Mg_2P_2O_7$	g) Pb_3O_4	PbO_2
*c) In	In_2O_3	h) $U_2P_2O_{11}$	P_2O_5
d) K	K_2PtCl_6	*i) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	B_2O_3
*e) CuO	$Cu_2(SCN)_2$	j) Na_2O	†

† $NaZn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9{\cdot}6H_2O$

***12.10** El tratamiento de una muestra de 0.2500 g de cloruro de potasio impuro con un exceso de $AgNO_3$ resultó en la formación de 0.2912 g de AgCl. Calcule el porcentaje de KCl en la muestra.

12.11 El aluminio en una muestra de 1.200 g de sulfato de aluminio y amonio impuro fue precipitado con amoniaco acuoso como $Al_2O_3{\cdot}xH_2O$ hidratado. El precipitado fue filtrado y calcinado a 1000 ºC para producir Al_2O_3 anhidro, el cual pesó 0.2001 g. Exprese el resultado de este análisis en términos de

a) % $NH_4Al(SO_4)_2$.
b) % Al_2O_3.
c) % Al.

***12.12** ¿Qué masa de $Cu(IO_3)_2$ puede ser formada a partir de 0.650 g de $CuSO_4{\cdot}5H_2O$?

12.13 ¿Qué masa de KIO_3 se necesita para convertir el cobre en 0.2750 g de $CuSO_4{\cdot}5H_2O$ a $Cu(IO_3)_2$?

***12.14** ¿Qué masa de AgI puede ser producida a partir de una muestra de 0.512 g que al ensayarla contiene 20.1% de AlI_3?

12.15 Los precipitados utilizados en la determinación gravimétrica de uranio incluyen $Na_2U_2O_7$ (634.0 g/mol), $(UO_2)_2P_2O_7$ (714 g/mol) y$V_2O_5 \cdot 2UO_3$ (753.9 g/mol). ¿Cuál de estas formas pesables proporciona la mayor masa de precipitado a partir de una cantidad dada de uranio?

12.16 Una muestra de $Al_2(CO_3)_3$ impuro de 0.8102 g es descompuesta con HCl; el CO_2 liberado fue colectado sobre óxido de calcio y al pesarlo se obtuvieron 0.0515 g. Calcule el porcentaje de aluminio en la muestra.

12.17 El sulfuro de hidrógeno en una muestra de 80.0 g de petróleo crudo fue eliminado por destilación y no colectado en una disolución de $CdCl_2$. El CdS precipitado fue filtrado, lavado y calcinado para producir $CdSO_4$. Calcule el porcentaje de H_2S en la muestra si se recuperaron 0.125 g de $CdSO_4$.

***12.18** Una muestra de 0.2121 g de un compuesto orgánico fue calcinada en un flujo de oxígeno y el CO_2 producido fue recolectado en una disolución de hidróxido de bario. Calcule el porcentaje de carbono en la muestra si se formaron 0.6006 g de $BaCO_3$.

12.19 Una muestra de 7.000 g de pesticida fue descompuesta con sodio metálico en alcohol, y el ion cloruro liberado fue precipitado como AgCl. Exprese los resultados de este análisis en términos de porcentaje de DDT ($C_{14}H_9C_{15}$) basado en la recuperación de 0.2513 g de AgCl.

***12.20** El mercurio en una muestra de 1.0451 g fue precipitado con un exceso de ácido paraperyódico, H_5IO_6:

$$5Hg^{2+} + 2H_5IO_6 \rightarrow Hg_5(IO_6)_2 + 10H^+$$

El precipitado fue filtrado, lavado para eliminar el agente precipitante, secado y pesado, y se recuperaron 0.5718 g. Calcule el porcentaje de Hg_2Cl_2 en la muestra.

12.21 El yoduro en una muestra que contiene también cloruro fue convertido a yodato al tratarlo con un exceso de bromo:

$$3H_2O + 3Br_2 + I^- \rightarrow 6Br^- + IO_3^- + 6H^+$$

El bromo que no reaccionó fue eliminado por ebullición; un exceso del ion bario fue añadido posteriormente al yodato:

$$Ba^{2+} + 2IO_3^- \rightarrow Ba(IO_3)_2$$

En el análisis de una muestra de 1.59 g se recuperaron 0.0538 g de yodato de bario. Exprese los resultados de este análisis como porcentaje de yoduro de potasio.

***12.22** El nitrógeno amoniacal puede determinarse por el tratamiento de la muestra con ácido cloroplatínico; el producto es cloroplatinato de amonio:

$$H_2PtCl_6 + 2NH_4^+ \rightarrow (NH_4)_2PtCl_6 + 2H^+$$

El precipitado se descompone por calcinación, produciendo platino metálico y productos gaseosos:

$$(NH_4)_2PtCl_6 \rightarrow Pt(s) + 2Cl_2(g) + 2NH_3(g) + 2HCl(g)$$

Calcule el porcentaje de amoniaco en una muestra si 0.2115 g produjeron 0.4693 g de platino.

12.23 Una porción de 0.6447 g de dióxido de manganeso fue añadido a una disolución ácida en la cual se disolvió una muestra de 1.1402 g que contenía cloruro. La liberación del cloro ocurrió como consecuencia de la siguiente reacción:

$$MnO_2(s) + 2Cl^- + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2(g) + 2H_2O$$

Después de completarse la reacción, el exceso de MnO_2 fue colectado por filtración, lavado y pesado, y se recuperaron 0.3521 g. Exprese los resultados de este análisis en términos de porcentaje de cloruro de aluminio.

***12.24** Una serie de muestras de sulfato es analizada por precipitación en forma de $BaSO_4$. Si se sabe que el contenido de sulfato en estas muestras varía entre 20 y 55%, ¿cuál es la masa mínima de muestra que debe tomarse para asegurar que la masa del precipitado producido no sea menor que 0.200 g? ¿Cuál es la masa máxima de precipitado que se debe esperar si se toma dicha cantidad de muestra?

12.25 La adición de dimetilglioxima, $H_2C_4H_6O_2N_2$, a una disolución que contiene el ion níquel(II) da como resultado un precipitado:

$$Ni^{2+} + 2H_2C_4H_6O_2N_2 \rightarrow 2H^+ + Ni(HC_4H_6O_2N_2)_2$$

La dimetilglioxima de níquel es un precipitado voluminoso que es inconveniente de manipular en cantidades mayores que 175 mg. La cantidad de níquel en un tipo de aleación de un imán permanente varía entre 24 y 35%. Calcule el tamaño de muestra que no debe excederse cuando se analizan estas aleaciones para determinar níquel.

***12.26** La eficiencia de un catalizador particular es altamente dependiente de su contenido de circonio. El material inicial para esta preparación es recibido en lotes que contienen entre 68 y 84% $ZrCl_4$. El análisis de rutina basado en la precipitación de AgCl es factible, habiendo establecido que no existen en la muestra fuentes del ion cloruro distintas del $ZrCl_4$.

a) ¿Qué masa de muestra debe tomarse para asegurar un precipitado de AgCl que pese por lo menos 0.400 g?

b) Si se utiliza esta masa de muestra, ¿cuál es la masa máxima de AgCl que puede esperarse en este análisis?

c) Para simplificar los cálculos, ¿qué masa de muestra debe tomarse para tener un porcentaje de $ZrCl_4$ que exceda la masa de AgCl producido por un factor de 100?

12.27 Una muestra de 0.8720 g de una mezcla que consiste únicamente en bromuro de sodio y bromuro de potasio produce 1.505 g de bromuro de plata. ¿Cuáles son los porcentajes de las dos sales en la muestra?

***12.28** Una muestra de 0.6407 g que contienen los iones cloruro y yoduro producen un precipitado de haluro de plata que pesa 0.4430 g. Este precipitado fue calentado intensamente en un flujo de Cl_2 gaseoso para convertir el AgI en AgCl; al completarse este tratamiento, el precipitado pesó 0.3181 g. Calcule el porcentaje de cloruro y yoduro en la muestra.

12.29 El fósforo en una muestra de 0.2091 fue precipitada como el ligeramente soluble $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$. Este precipitado fue filtrado, lavado y redisuelto en ácido. El tratamiento de la disolución resultante con un exceso de Pb^{2+} resultó en la formación de 0.2922 g de $PbMoO_4$. Exprese los resultados de este análisis en términos de porcentaje de P_2O_5.

***12.30** ¿Cuál es la masa en gramos de CO_2 liberado en la descomposición completa de una muestra de 2.300 g que es 38.0% $MgCO_3$ y 42% K_2CO_3 en masa?

12.31 Una muestra de 6.881 g que contiene cloruro de magnesio y cloruro de sodio fue disuelta en suficiente agua para producir 500 mL de disolución. El análisis para determinar el contenido de cloruro de una alicuota de 50.0 mL resultó en la formación de 0.5923 g de AgCl. El magnesio en una segunda alicuota de 50.0 mL fue precipitado como $MgNH_4PO_4$; tras la calcinación se encontraron 0.1796 g de $Mg_2P_2O_7$. Calcule el porcentaje de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ y de NaCl en la muestra.

***12.32** Una porción de 50.0 mL de una disolución que contiene 0.200 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ es mezclada con 50.0 mL de una disolución que contiene 0.300 g de $NaIO_3$. Suponga que la solubilidad del $Ba(IO_3)_2$ en agua es insignificante y calcule

a) la masa del precipitado $Ba(IO_3)_2$.

b) la masa del compuesto sin reaccionar que permanece en disolución.

12.33 Cuando una porción de 100.0 mL de una disolución que contiene 0.500 g de $AgNO_3$ es mezclada con 100.0 mL de una que contiene 0.300 g de K_2CrO_4, se forma un precipitado rojo brillante de Ag_2CrO_4.

a) Suponiendo que la solubilidad del Ag_2CrO_4 es insignificante, calcule la masa del precipitado.

b) Calcule la masa del componente sin reaccionar que permanece en disolución.

12.34 Desafío: En el tracto urinario se forman cálculos cuando ciertas sustancias químicas se concentran en la orina. Por mucho, los cálculos más comunes en el riñón son aquellos formados por calcio y oxalato. Se sabe que el magnesio inhibe la formación de cálculos en el riñón.

a) La solubilidad del oxalato de calcio (CaC_2O_4) en la orina es 9×10^{-5} M. ¿Cuál es el producto de solubilidad, K_{ps}, de CaC_2O_4 en la orina?

b) La solubilidad del oxalato de magnesio (MgC_2O_4) en la orina es 0.0093 M. ¿Cuál es el producto de solubilidad, K_{ps}, de MgC_2O_4 en la orina?

c) La concentración de calcio en la orina es aproximadamente 5 mM. ¿Cuál es la concentración máxima de oxalato que puede ser tolerada sin precipitar CaC_2O_4?

d) El pH de la orina del sujeto A fue de 5.9. ¿Qué fracción total de oxalato, c_T, está presente como ion oxalato, $C_2O_4^{2-}$, a pH 5.9? Los valores de K_a para el ácido oxálico en la orina son los mismos que en agua. *Sugerencia*: Encuentre la proporción $[C_2O_4^{2-}]/c_T$ a pH 5.9.

e) Si la concentración total de oxalato en la orina del sujeto A fue de 15.0 mM, ¿se formaría un precipitado de oxalato de calcio?

f) En realidad, el sujeto A no muestra presencia de cristales de oxalato de calcio en la orina. Sugiera una explicación razonable para esta observación.

g) ¿Por qué el magnesio inhibe la formación de cristales de CaC_2O_4?

h) ¿Por qué a los pacientes con cálculos de CaC_2O_4 en los riñones se les recomienda tomar grandes cantidades de agua?

i) El calcio y magnesio en una muestra de orina fueron precipitados como oxalatos. Un precipitado mezclado de CaC_2O_4y MgC_2O_4 resultó y fue analizado por un procedimiento termogravimétrico. La mezcla del precipitado fue calentada para formar $CaCO_3$ y MgO. Esta segunda mezcla pesó 0.0433 g. Después de la calcinación para formar CaO y MgO, el sólido resultante pesó 0.0285 g. ¿Cuál es la masa de Ca en la muestra original?



CAPÍTULO 13 Valoraciones en química analítica



© Charles D. Winters

Las valoraciones son ampliamente utilizadas en química analítica para determinar ácidos, bases, agentes oxidantes, agentes reductores, iones metálicos, proteínas y muchas otras especies químicas. Las valoraciones se basan en la reacción que se da entre un analito y un reactivo estándar conocido como titulante. Dicha reacción tiene una estequiometría conocida y reproducible. En una valoración se determina el volumen o la masa de titulante necesaria para reaccionar completamente con el analito, y este dato se utiliza posteriormente para calcular la cantidad de analito. En la figura se muestra una valoración basada en volumen, en la cual el reactivo estándar se añade desde una bureta hacia el matraz Erlenmeyer en el que se lleva a cabo la reacción. En algunas valoraciones, conocidas como valoraciones coulombimétricas, se mide la cantidad de carga requerida para consumir al analito por completo. En cualquier valoración, el punto de equivalencia química, llamado punto final cuando se determina experimentalmente, se hace evidente por el cambio de color de un indicador o por el cambio en una respuesta instrumental. En este capítulo se presentan los principios básicos de las valoraciones y los cálculos que se utilizan para determinar la cantidad de un analito desconocido. También se presentan las curvas de valoración, las cuales muestran el progreso de la valoración. Dichas curvas se utilizarán en capítulos posteriores de este libro.

Los **métodos de valoración** se basan en la determinación de la cantidad de un reactivo de concentración conocida que se necesita para reaccionar completamente con el analito. Este reactivo puede ser una disolución estándar de un compuesto químico o una corriente eléctrica de magnitud conocida.

En las **valoraciones volumétricas** la cantidad que se mide es el volumen de un reactivo estándar.

En las **valoraciones coulombimétricas** la cantidad que se mide es la cantidad de carga requerida para completar la reacción con el analito.

Los métodos de valoración, también llamados métodos volumétricos, incluyen un gran número de poderosos procedimientos cuantitativos que se basan en medir la cantidad de un reactivo de concentración conocida que es consumido por un analito durante una reacción química o electroquímica. Las **valoraciones volumétricas** involucran la medición del volumen de una disolución de concentración conocida que es necesario para reaccionar completamente con el analito. En las **valoraciones gravimétricas** se mide la masa de dicho reactivo en lugar de su volumen. En las **valoraciones coulombimétricas**, el "reactivo" es una corriente eléctrica de magnitud conocida que consume al analito. Para este tipo de valoración, se mide el tiempo requerido (y, por lo tanto, la carga total) necesario para completar la reacción electroquímica (véase la sección 22D.5).

Este capítulo presenta el material introductorio que aplica para los diferentes tipos de valoraciones que existen. Los capítulos 14, 15 y 16 se enfocan en el estudio de los diferentes tipos de valoraciones por neutralización, en las cuales el analito y el titulante experimentan reacciones ácido-base. El capítulo 17 incluye información sobre las valoraciones en las cuales las reacciones analíticas involucran la formación de complejos o la formación de precipitados. Estos métodos son de particular importancia para determinar una gran variedad de cationes. Finalmente, los capítulos 18 y 19 están dedicados al estudio de los métodos volumétricos en los cuales las reacciones analíticas involucran transferencia de electrones. Por lo general, estos métodos se llaman **valoraciones redox**. Algunos métodos adicionales de valoración se estudian en capítulos posteriores. Estos métodos incluyen las **valoraciones amperométricas** en la sección 23B.4 y las **valoraciones espectrofotométricas** en la sección 26A.4.

13A ALGUNOS CONCEPTOS UTILIZADOS EN LAS VALORACIONES VOLUMÉTRICAS

Una **disolución estándar** (o **titulante estándar**) es un reactivo de concentración conocida que se utiliza para llevar a cabo una valoración volumétrica. La **valoración** se lleva a cabo añadiendo lentamente la disolución estándar desde una bureta o algún otro aparato dispensador de líquidos hacia una disolución que contiene al analito; se sigue este proceso hasta que se pueda juzgar que la reacción entre los dos se ha completado. El volumen o masa de reactivo necesario para completar la valoración se determina a partir de la diferencia entre la lectura inicial y la lectura final. El proceso de la valoración volumétrica se muestra en la **figura 13.1**.

Una **disolución estándar** es un reactivo de concentración conocida. Las disoluciones estándar se usan en las valoraciones y en otros muchos tipos de análisis químicos.

A veces es necesario añadir un exceso del titulante estándar para después determinar dicho exceso por medio de una **valoración por retroceso** con un segundo titulante estándar. Por ejemplo, la cantidad de fosfato en una muestra se puede determinar añadiendo un excedente medido de una disolución estándar de nitrato de plata a la muestra, lo cual lleva a la formación de fosfato de plata insoluble:

$$3Ag^+ + PO_4^{3-} \rightarrow Ag_3PO_4(s)$$

Posteriormente, el exceso de nitrato de plata se retrotitula con una disolución estándar de tiocianato de potasio:

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN_4(s)$$

La cantidad de nitrato de plata es químicamente equivalente a la cantidad del ion fosfato más la cantidad del tiocianato utilizado para la valoración por retroceso. La cantidad de fosfato se determina entonces calculando la diferencia entre la cantidad de nitrato de plata y la cantidad de tiocianato.

La **valoración por retroceso** es un proceso en el que el exceso de disolución estándar utilizado para consumir un analito se determina por medio de una valoración con una segunda disolución estándar. Las valoraciones por retroceso son necesarias cuando la velocidad de la reacción entre el analito y el reactivo es lenta o cuando la disolución estándar carece de estabilidad.

13A.1 Puntos de equivalencia y puntos finales

El **punto de equivalencia** en una valoración es el punto teórico que se alcanza cuando la cantidad de titulante añadido es químicamente equivalente a la cantidad de analito en la muestra. Por ejemplo, el punto de equivalencia en la valoración de cloruro de sodio con nitrato de plata ocurre exactamente después de que se ha añadido un mol de ion plata por cada mol de ion cloruro en la muestra. El punto de equivalencia en la valoración de ácido sulfúrico con hidróxido de sodio se alcanza después de introducir 2 moles de base por cada mol de ácido.

El **punto de equivalencia** es el punto de una valoración en el cual la cantidad de reactivo estándar añadido es equivalente a la cantidad de analito.

No se puede determinar el punto de equivalencia de una valoración de manera experimental. En lugar de eso, solo se puede estimar su posición observando algún cambio físico asociado con la condición de equivalencia química. La posición de este cambio se llama **punto final** de la valoración. Durante una valoración siempre se intenta estar seguro de que cualquier diferencia de masa o volumen entre el punto de equivalencia y el punto final sea pequeña. Sin embargo, dichas diferencias existen, y son el resultado tanto de cambios físicos inadecuados como de la poca habilidad del analista para observarlos. La diferencia en el volumen o la masa entre el punto de equivalencia y el punto final se conoce como **error en la valoración**.

El **punto final** es el punto de la valoración en el que ocurre un cambio físico que está asociado con la condición de equivalencia química.

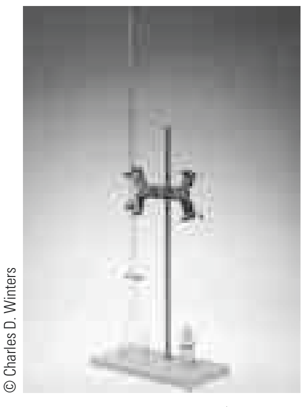
En los métodos volumétricos, el **error en la valoración** está dado por:

$$E_t = V_{pf} - V_{eq}$$

donde V_{ep} es el volumen real de reactivo necesario para alcanzar el punto final y V_{eq} es el volumen teórico necesario para alcanzar el punto de equivalencia.

Por lo general, los **indicadores** se añaden al analito en disolución para producir cambios físicos observables (que ponen en evidencia el punto final) cuando se llega al punto de equivalencia o cerca de él. En la región cercana al punto de equivalencia ocurren cambios grandes en la concentración relativa del analito o del titulante. Estos cambios de concentración provocan cambios en la apariencia del indicador. Los cambios típicos en

[1]Para una revisión detallada sobre los métodos volumétricos, véase J. I. Watters, en *Treatise on Analytical Chemistry, I. M. Kolthoff y P. J. Elving*, Eds., Parte I, Vol. 11, Cap. 114. Nueva York: Wiley, 1975.



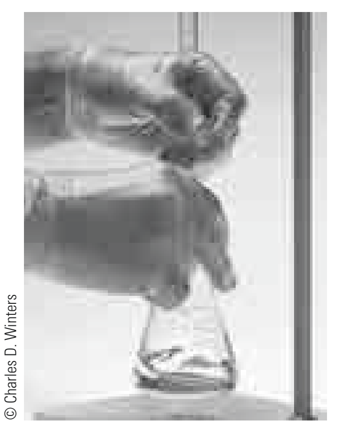
Montaje instrumental típico para llevar a cabo una valoración. El aparato consiste en una bureta, unas pinzas para bureta, un soporte con una base blanca de porcelana para proporcionar el fondo adecuado para observar cambios en el indicador y un matraz Erlenmeyer de boca ancha en el que se coloca un volumen conocido de la disolución a ser titulada. La disolución se coloca en el matraz utilizando una pipeta como se muestra en la figura 2.22.



Detalle de la graduación de la bureta. Por lo general, la bureta se llena con la disolución titulante hasta uno o dos mL por debajo del cero en la parte superior. El volumen de titulante se lee en el 0.01 mL más cercano. El punto de referencia en el menisco y la posición adecuada para leerlo se muestran en la figura 2.21.



Antes de comenzar la valoración. La disolución que se va a titular, en este ejemplo, un ácido, se coloca en el matraz, y se añade el indicador como se muestra en esta fotografía. El indicador en este caso es fenolftaleína, la cual cambia a color rosa en medio básico.



Durante la valoración. El titulante se añade al matraz que se mantiene en agitación hasta que el color del indicador aparece y se mantiene. En la región inicial de la valoración, el titulante se puede añadir rápidamente; sin embargo, mientras se aproxima el punto final, deben añadirse porciones de titulante cada vez menores; en el punto final, añadir menos de media gota de titulante debe provocar un cambio de color en el indicador.



Punto final de la valoración. El punto final se alcanza cuando el color rosa apenas perceptible de la fenolftaleína persiste. El matraz a la izquierda muestra la valoración a menos de media gota antes del punto final; el matraz en el centro muestra el punto final. La lectura final de la bureta se hace en este punto, y el volumen de base utilizada en la valoración se calcula a partir de la diferencia entre la lectura inicial y la lectura final de la bureta. El matraz a la derecha muestra lo que sucede cuando se añade un pequeño exceso de base a la mezcla de valoración. La disolución se vuelve de un color rosa oscuro cuando se rebasa el punto final de la valoración. En la lámina a color 9, del material de apoyo al final del libro, es mucho más fácil observar el cambio de color en el punto final que en esta lámina en blanco y negro.

Figura 13.1 El proceso de valoración.

los indicadores incluyen la aparición o desaparición de un color, cambios de color, y la aparición o desaparición de turbidez. Por ejemplo, el indicador que se utiliza en la valoración por neutralización de ácido clorhídrico con hidróxido de sodio es la fenolftaleína, que provoca un cambio de color en la disolución, la cual pasa de incolora a rosa una vez que se ha añadido un exceso de hidróxido de sodio.

Generalmente se utilizan instrumentos para detectar los puntos finales de una valoración. Estos instrumentos responden a ciertas propiedades de la disolución que cambian de manera característica durante la valoración. Entre dichos instrumentos se encuentran los colorímetros, turbidímetros, espectrofotómetros, monitores de temperatura, refractómetros, voltímetros, medidores de corriente y medidores de conductividad.

13A.2 Estándares primarios

Un **estándar primario** (o patrón primario) es un compuesto altamente purificado que sirve como material de referencia en las valoraciones y otros métodos analíticos. La exactitud de un método depende de manera crítica de las propiedades del estándar primario. A continuación se presentan algunos requerimientos importantes que debe cumplir un estándar primario:

Un **estándar primario** es un compuesto ultra puro que sirve como material de referencia para una valoración y para otros tipos de análisis cuantitativos.

1. Alta pureza. Deben existir métodos disponibles para confirmar su pureza.
2. Estabilidad atmosférica.
3. Ausencia de agua de hidratación de tal manera que la composición del sólido no cambie con variaciones en la humedad.
4. Bajo costo.
5. Solubilidad razonable en el medio de valoración.
6. Masa molar razonablemente grande de tal manera que el error relativo asociado con la pesada del estándar sea mínimo.

Muy pocos compuestos cumplen o se acercan a cumplir estos criterios, y solo un pequeño número de sustancias usadas como estándares primarios están disponibles de manera comercial. Como consecuencia, muchas veces se deben utilizar compuestos menos puros en lugar de los estándares primarios. La pureza de estos **estándares secundarios** se debe establecer por medio de análisis cuidadosos.

Un **estándar secundario** es un compuesto cuya pureza ha sido determinada por medio de análisis químicos. El estándar secundario sirve como material estándar de trabajo para valoraciones y otros tipos de análisis.

13B DISOLUCIONES ESTÁNDAR

Las disoluciones estándar desempeñan una función central en todas las valoraciones. Por lo tanto, se debe considerar cuáles son las propiedades deseables para estas disoluciones, cómo se preparan y cómo se expresan sus concentraciones. La disolución estándar *ideal* para un método volumétrico debe:

1. Ser lo suficientemente estable de tal manera que su concentración deba ser determinada una sola vez;
2. Reaccionar rápidamente con el analito de tal manera que el tiempo requerido entre las adiciones de reactivo sea mínimo;
3. Reaccionar de manera más o menos completa con el analito de modo que se obtengan puntos finales satisfactorios, y
4. Experimentar reacciones selectivas con el analito que puedan ser descritas por medio de ecuaciones balanceadas.

Pocos reactivos cumplen por completo con estos puntos.

La exactitud de una valoración no puede ser mejor que la exactitud de la concentración de la disolución estándar utilizada. Existen dos métodos básicos para establecer la concentración de estas disoluciones. En el primer método o **método directo** se determina cuidadosamente

la masa del estándar primario que se disuelve en un disolvente adecuado y posteriormente se diluye a un volumen conocido en un matraz volumétrico. El segundo método se conoce como **estandarización**; en este, el titulante que se va a estandarizar se usa para titular 1) una masa conocida de estándar primario, 2) una masa conocida de estándar secundario, o 3) el volumen de una disolución estándar cuidadosamente medido. Un titulante que es estandarizado también se llama **disolución estándar secundaria**. La concentración de una disolución estándar secundaria está sujeta a una mayor incertidumbre que la concentración de una disolución estándar primaria. Entonces, si tenemos opción, se deben preparar las disoluciones por el método directo. Muchos reactivos, sin embargo, carecen de las propiedades requeridas por un estándar primario y, por lo tanto, requieren estandarizarse.

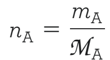
En la **estandarización**, la concentración de una disolución volumétrica se determina titulándola contra una cantidad cuidadosamente medida de un estándar primario o secundario o contra un volumen conocido de otra disolución estándar.

13C CÁLCULOS VOLUMÉTRICOS

Como se indicó en la sección 4B.1, se puede expresar la concentración de una disolución de diferentes maneras. Para las disoluciones estándar utilizadas en la mayoría de las valoraciones, por lo general se utilizan la **concentración molar**, c, o la **concentración normal**, c_N. La concentración molar es el número de moles de reactivo que están contenidos en un litro de disolución, y la concentración normal es el número de **equivalentes** de reactivo en el mismo volumen.

A lo largo de este texto se basan los cálculos volumétricos exclusivamente en la concentración molar y las masas molares. En el apéndice 7 se trata el tema de cómo se llevan a cabo los cálculos volumétricos con base en la concentración normal y las masas equivalentes; estos términos y sus usos se pueden encontrar comúnmente en la literatura de ciencias de la salud e industrial.

13C.1 Algunas relaciones útiles



$n_A = \frac{m_A}{\mathcal{M}_A}$

donde n_A es la cantidad de A, m_A es la masa de A, y $\mathcal{M}_A$ es la masa molar de A.

La mayoría de los cálculos volumétricos se basan en dos pares de ecuaciones sencillas que se derivan de las definiciones del mol, el milimol y la concentración molar. Para una especie química A, se puede escribir:

$$\text{cantidad de A (mol)} = \frac{\text{masa A (g)}}{\text{masa molar A (g/mol)}} \tag{13.1}$$

$$\text{cantidad de A (mmol)} = \frac{\text{masa A (g)}}{\text{masa molar A (g/mmol)}} \tag{13.2}$$

$c_A = \frac{n_A}{V}$ o $n_A = V \times c_A$

El segundo par de ecuaciones se deriva de la definición de concentración molar, esto es:

Cualquier combinación de gramos, moles y litros se puede expresar en miligramos, milimoles y mililitros. Por ejemplo, una disolución 0.1 M contiene 0.1 mol de una especie por litro o 0.1 mmol por mililitro. De manera similar, el número de moles de un compuesto es igual a la masa en gramos de ese compuesto dividido entre su masa molar en gramos o la masa en miligramos dividida entre su masa milimolar en miligramos.

$$\text{cantidad de A (mol)} = V\text{(L)} \times c_A\left(\frac{\text{mol A}}{\text{L}}\right) \tag{13.3}$$

$$\text{cantidad de A (mmol)} = V\text{(mL)} \times c_A\left(\frac{\text{mmol A}}{\text{L}}\right) \tag{13.4}$$

donde V es el volumen de la disolución.

Las ecuaciones 13.1 y 13.3 se usan cuando se miden los volúmenes en litros; las ecuaciones 13.2 y 13.4 se utilizan cuando las unidades de volumen son mililitros.

13C.2 Cálculo de la concentración molar de disoluciones estándar

Los siguientes tres ejemplos ilustran la manera de calcular las concentraciones de reactivos volumétricos.

EJEMPLO 13.1

Describa la preparación de 2.000 L de $AgNO_3$ 0.0500 M (169.87 g/mol) a partir del sólido de grado estándar primario (o patrón primario).

Solución:

$$\text{cantidad de } AgNO_3 = V_{soln}(\text{L}) \times c_{AgNO_3}(\text{mol/L})$$

$$= 2.00 \cancel{\text{L}} \times \frac{0.0500 \text{ mol } AgNO_3}{\cancel{\text{L}}} = 0.100 \text{ mol } AgNO_3$$

Para calcular la masa del $AgNO_3$ se reordena la ecuación 13.2 para obtener:

$$\text{masa de } AgNO_3 = 0.1000 \cancel{\text{mol } AgNO_3} \times \frac{169.87 \text{ g } AgNO_3}{\cancel{\text{mol } AgNO_3}}$$

$$= 16.987 \text{ g } AgNO_3$$

Por lo tanto, la disolución (o solución) se debe preparar disolviendo 16.987 g de $AgNO_3$ en agua y diluyendo hasta la marca de 2.000 L en un matraz volumétrico.

EJEMPLO 13.2

Se necesita una disolución estándar de Na^+ 0.0100 M para calibrar un método de electrodo ion selectivo para determinar sodio. Describa la manera en la que se prepararían 500 mL de esta disolución a partir del estándar primario (o patrón primario) Na_2CO_3 (105.99 g/L).

Solución

Se quiere calcular la masa de reactivo requerido para producir una concentración de especies de 0.0100 M. En este caso, se expresará la concentración en milimoles dado que el volumen está en expresado en mililitros. Dado que el Na_2CO_3 se disocia en agua para producir dos iones Na^+, se puede escribir el número de milimoles de Na_2CO_3 que se necesitan como sigue:

$$\text{cantidad de } Na_2CO_3 = 500 \cancel{\text{mL}} \times \frac{0.0100 \cancel{\text{mmol } Na^+}}{\cancel{\text{mL}}} \times \frac{1 \text{ mmol } Na_2CO_3}{2 \cancel{\text{mmol } Na^+}}$$

$$= 2.50 \text{ mmol}$$

A partir de la definición de milimol, se escribe:

$$\text{masa de } Na_2CO_3 = 2.50 \cancel{\text{mmol } Na_2CO_3} \times 105.99 \frac{\text{mg } Na_2CO_3}{\cancel{\text{mmol } Na_2CO_3}}$$

$$= 264.975 \text{ mg } Na_2CO_3$$

Dado que hay 1000 mg/g, o 0.001 g/mg, la disolución se debe preparar disolviendo 0.265 g de Na_2CO_3 en agua para después diluirlos a 500 mL.

EJEMPLO 13.3

¿Cómo se prepararían porciones de 50.00 mL de disoluciones estándar que tengan una concentración de Na^+ de 0.00500 M, 0.00200 M y 0.00100 M a partir de la disolución en el ejemplo 13.2?

Solución

El número de milimoles de Na^+ tomado de la disolución concentrada debe ser igual al número de milimoles de Na^+ en las disoluciones diluidas. Por lo tanto,

$$\text{Cantidad de } Na^+ \text{ en la sol conc} = \text{cantidad de } Na^+ \text{ en la sol dil}$$

Es importante recordar que el número de milimoles es igual al número de milimoles por mililitro multiplicado por el número de mililitros, esto es:

$$V_{conc} \times c_{conc} = V_{dil} \times c_{dil}$$

donde V_{conc} y V_{dil} son los volúmenes en mililitros de las disoluciones concentrada y diluida respectivamente, y c_{conc} y c_{dil} son sus concentraciones molares de Na^+. Para la disolución 0.00500 M, esta ecuación se puede reordenar como:

$$V_{conc} = \frac{V_{dil} \times c_{dil}}{c_{conc}} = \frac{50.0 \text{ mL} \times 0.005 \cancel{\text{mmol } Na^+/\text{mL}}}{0.0100 \cancel{\text{mmol } Na^+/\text{mL}}} = 25.0 \text{ mL}$$

Por lo tanto, para producir 50.0 ml de Na^+ 0.00500 M, se deben diluir 25.0 mL de la disolución concentrada original hasta obtener un volumen de exactamente 50.0 mL.

Repita el cálculo para las otras dos molaridades para confirmar que diluir 10.0 y 5.00 mL de la disolución concentrada hasta obtener un volumen de 50.0 mL produce las concentraciones deseadas.

13C.3 Tratamiento de los datos en valoraciones

Hasta este momento se han expuesto dos tipos de cálculos volumétricos. En el primero, se calculan las concentraciones de las disoluciones que se deben estandarizar contra un estándar primario o contra otra disolución estándar. En el segundo, se calcula la cantidad de analito en una muestra a partir de los datos de valoración. Ambos tipos de cálculos están basados en tres relaciones algebraicas. Dos de estas son las ecuaciones 13.2 y 13.4, las cuales se basan en milimoles y mililitros. La tercera es la relación estequiométrica que existe entre el número de milimoles del analito con el número de milimoles del titulante.

Cálculo de las concentraciones molares a partir de datos de estandarización

Los ejemplos 13.4 y 13.5 ilustran la manera de tratar los datos obtenidos de una estandarización.

EJEMPLO 13.4

Una alícuota de 50.00 mL de una disolución de HCl requirió que se añadieran 29.71 mL de $Ba(OH)_2$ 0.01963 para alcanzar el punto final con el indicador verde de bromocresol. Calcule la concentración molar del HCl.

Solución

En la valoración, 1 mmol de $Ba(OH)_2$ reacciona con 2 mmol de HCl:

$$Ba(OH)_2 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + 2H_2O$$

Por lo tanto, la relación estequiométrica es:

$$\text{relación estequiométrica} = \frac{2 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mmol Ba(OH)}_2}$$

El número de milimoles del estándar se calcula sustituyendo en la ecuación 13.4:

$$\text{cantidad de Ba(OH)}_2 = 29.71 \cancel{\text{mL Ba(OH)}_2} \times 0.01963 \frac{\text{mmol Ba(OH)}_2}{\cancel{\text{mL Ba(OH)}_2}}$$

Para encontrar el número de milimoles de HCl, se multiplica este resultado por la relación estequiométrica determinada mediante la reacción de la valoración:

$$\text{cantidad de HCl} = (29.71 \times 0.01963) \cancel{\text{mmol Ba(OH)}_2} \times \frac{2 \text{ mmol HCl}}{1 \cancel{\text{mmol Ba(OH)}_2}}$$

Para obtener el número de milimoles de HCl por mL, se divide entre el volumen total del ácido. Por lo tanto:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{(29.71 \times 0.01963 \times 2) \text{ mmol HCl}}{50.0 \text{ mL HCl}}$$

$$= 0.023328 \frac{\text{mmol HCl}}{\text{mL HCl}} = 0.02333 \text{ M}$$

Al determinar el número de cifras significativas que se retienen en los cálculos volumétricos, se considera que la relación estequiométrica es conocida de manera exacta, sin incertidumbres.

EJEMPLO 13.5

La valoración de 0.2121 g de $Na_2C_2O_4$ puro (134.00 g/mol) requirió 43.31 mL de $KMnO_4$. ¿Cuál es la concentración molar de la disolución de $KMnO_4$? La reacción química es:

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

Solución

Para esta ecuación, se observa que:

$$\text{relación estequiométrica} = \frac{2 \text{ mmol KMnO}_4}{5 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

La cantidad de estándar primario de $Na_2C_2O_4$ está dada por la ecuación 13.2:

$$\text{cantidad de Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0.2121 \cancel{\text{g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times \frac{1 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{0.13400 \cancel{\text{g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}$$

(continúa)

Para obtener el número de milimoles de $KMnO_4$, se multiplica este resultado por la relación estequiométrica:

$$\text{cantidad de } KMnO_4 = \frac{0.2121}{0.1340} \text{ mmol } Na_2C_2O_4 \times \frac{2 \text{ mmol } KMnO_4}{5 \text{ mmol } Na_2C_2O_4}$$

La concentración de $KMnO_4$ se obtiene después dividiendo entre el volumen consumido. Por lo tanto,

$$c_{KMnO_4} = \frac{\left(\frac{0.2121}{0.13400} \times \frac{2}{5}\right) \text{mmol } KMnO_4}{43.31 \text{ mL } KMnO_4} = 0.01462 \text{ M}$$

Note que las unidades se escriben en las fórmulas durante todos los cálculos para revisar que las relaciones utilizadas en los ejemplos 13.4 y 13.5 son correctas.

Cálculo de la cantidad de un analito a partir de los datos de una valoración

Como se muestra en los siguientes ejemplos, el método sistemático que se acaba de describir también es útil para calcular las concentraciones de un analito a partir de los datos obtenidos en una valoración.

EJEMPLO 13.6

Una muestra de un mineral de hierro de 0.8040 g se disuelve en ácido. Posteriormente el hierro se reduce a Fe^{2+} y se titula con 47.22 mL de una disolución de $KMnO_4$ 0.02242 M. Calcule los resultados de este análisis en términos de *a)* % Fe (55.847 g/mol) y *b)* % Fe_3O_4 (231.54 g/mol).

Solución

La reacción entre el analito y el reactivo se describe por medio de la siguiente ecuación:

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

a) $$\text{Relación estequiométrica} = \frac{5 \text{ mmol } Fe^{2+}}{1 \text{ mmol } KMnO_4}$$

$$\text{cantidad de } KMnO_4 = 47.22 \text{ mL } KMnO_4 \times \frac{0.02242 \text{ mmol } KMnO_4}{\text{mL } KMnO_4}$$

$$\text{cantidad de } Fe^{2+} = (47.22 \times 0.02242) \text{ mmol } KMnO_4 \times \frac{5 \text{ mmol } Fe^{2+}}{1 \text{ mmol } KMnO_4}$$

La cantidad de Fe^{2+} está dada por:

$$\text{masa de } Fe^{2+} = (47.22 \times 0.02242 \times 5) \text{ mmol } Fe^{2+} \times 0.055847 \frac{\text{g } Fe^{2+}}{\text{mmol } Fe^{2+}}$$

El porcentaje de Fe^{2+} es:

$$\% \ Fe^{2+} = \frac{(47.22 \times 0.02242 \times 5 \times 0.055847) \text{ g } Fe^{2+}}{0.8040 \text{ g muestra}} \times 100\% = 36.77\%$$

b) Para determinar la relación estequiométrica correcta, es importante observar que:

$$5 \ Fe^{2+} \equiv 1 \ MnO_4^-$$

Por lo tanto,

$$5 \ Fe_3O_4 \equiv 15 \ Fe^{2+} \equiv 3 \ MnO_4^-$$

y:

$$\text{relación estequiométrica} = \frac{5 \text{ mmol } Fe_3O_4}{3 \text{ mmol } KMnO_4}$$

Como en el inciso *a)*,

$$\text{cantidad de } KMnO_4 = \frac{47.22 \cancel{\text{ mL } KMnO_4} \times 0.02242 \text{ mmol } KMnO_4}{\cancel{\text{mL } KMnO_4}}$$

$$\text{cantidad de } Fe_3O_4 = (47.22 \times 0.02242) \cancel{\text{ mmol } KMnO_4} \times \frac{5 \text{ mmol } Fe_3O_4}{3 \cancel{\text{ mmol } KMnO_4}}$$

$$\text{masa de } Fe_3O_4 = \left(47.22 \times 0.02242 \times \frac{5}{3}\right) \cancel{\text{ mmol } Fe_3O_4} \times 0.23154 \frac{\text{g } Fe_3O_4}{\cancel{\text{mmol } Fe_3O_4}}$$

$$\% \ Fe_3O_4 = \frac{\left(47.22 \times 0.02242 \times \frac{5}{3}\right) \times 0.23154 \text{ g } Fe_3O_4}{0.8040 \text{ g muestra}} \times 100\% = 50.81\%$$

ARTÍCULO 13.1

Otro enfoque al ejemplo 13.6*a*

Para algunas personas es más fácil escribir la solución a un problema de tal manera que las unidades en el denominador de cada término sucesivo se eliminen con las unidades en el numerador de cada término precedente hasta que se obtienen las unidades finales de la respuesta.[2] Por ejemplo, la solución del inciso *a)* del ejemplo 13.6 se escribe

$$47.22 \cancel{\text{ mL } KMnO_4} \times \frac{0.02242 \cancel{\text{ mmol } KMnO_4}}{\cancel{\text{mL } KMnO_4}} \times \frac{5 \cancel{\text{ mmol Fe}}}{1 \cancel{\text{ mmol } KMnO_4}} \times \frac{0.055847 \text{ g Fe}}{\cancel{\text{mmol Fe}}}$$

$$\times \frac{1}{0.8040 \text{ g muestra}} \times 100\% = 36.77\% \text{ Fe}$$

[2] Este proceso se conoce como método del factor unitario. Algunas veces también se le llama, de manera equivocada, análisis dimensional. Para una explicación más profunda del análisis dimensional, lleve a cabo una búsqueda en el sitio de Wikipedia.

EJEMPLO 13.7

Una muestra de 100.0 mL de agua salobre se hizo amoniacal, y el sulfuro que contenía se tituló con 16.47 mL de $AgNO_3$ 0.02310 M. La reacción analítica es:

$$2Ag^+ + S^{2-} \rightarrow Ag_2S(s)$$

Calcule la concentración de H_2S en el agua en partes por millón c_{ppm}.

Solución

En el punto final,

$$\text{relación estequiométrica} = \frac{1 \text{ mmol } H_2S}{2 \text{ mmol } AgNO_3}$$

$$\text{cantidad de } AgNO_3 = 16.47 \cancel{\text{mL } AgNO_3} \times 0.02310 \frac{\text{mmol } AgNO_3}{\cancel{\text{mL } AgNO_3}}$$

$$\text{cantidad de } H_2S = (16.47 \times 0.02310) \cancel{\text{mmol } AgNO_3} \times \frac{1 \text{ mmol } H_2S}{2 \cancel{\text{mmol } AgNO_3}}$$

$$\text{masa de } H_2S = \left(16.47 \times 0.02310 \times \frac{1}{2}\right) \cancel{\text{mmol } H_2S} \times 0.034081 \frac{\text{g } H_2S}{\cancel{\text{mmol } H_2S}}$$

$$= 6.483 \times 10^{-3} \text{ g } H_2S$$

$$c_{ppm} = \frac{6.483 \times 10^{-3} \text{ g } H_2S}{100.0 \cancel{\text{mL muestra}} \times 1.00 \text{ g muestra}/\cancel{\text{mL muestra}}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

$$= 64.8 \text{ ppm}$$

ARTÍCULO 13.2

Redondeando la respuesta del ejemplo 13.7

Observe que los datos del ejemplo 13.7 contienen cuatro o más cifras significativas; sin embargo, la respuesta se redondeó a tres. ¿Por qué?

Se puede tomar la decisión de redondear haciendo un par de cálculos mentales. Considere que los datos introducidos son inciertos hasta una parte en la última cifra significativa. El error *relativo* más grande podría asociarse entonces al tamaño de la muestra. En el ejemplo 13.7, la incertidumbre *relativa* es de 0.1/100.0. Por lo tanto, la incertidumbre es de 1 parte en 1000 (comparada con 1 parte en 1647 para el volumen de $AgNO_3$ y 1 parte en 2300 para la concentración de reactivo). Se considera entonces que el resultado calculado es incierto casi en la misma cantidad que la medida menos precisa, o 1 parte en 1000. La incertidumbre absoluta del resultado final es entonces de 64.8 ppm $\times$ 1/1000 = 0.065, o aproximadamente 0.1 ppm, y se redondea la primera cifra significativa a la derecha del punto decimal. Por lo tanto, se reporta 64.8 ppm.

Se recomienda practicar este método para decidir si se redondea cada vez que se hagan cálculos.

EJEMPLO 13.8

El fósforo en una muestra de 4.258 g de fertilizante se convirtió a PO_4^{3-} y se precipitó como Ag_3PO_4 al añadirle 50.00 mL de $AgNO_3$ 0.0820 M. El exceso de $AgNO_3$ se tituló por retroceso con 4.06 mL de KSCN 0.0625 M. Exprese los resultados de este análisis en términos de % P_2O_5.

Solución

Las reacciones químicas son:

$$P_2O_5 + 9H_2O \rightarrow 2PO_4^{3-} + 6H_3O^+$$

$$2PO_4^{3-} + 6\underset{\text{exceso}}{Ag^+} \rightarrow 2Ag_3PO_4(s)$$

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN(s)$$

Las relaciones estequiométricas son:

$$\frac{1 \text{ mmol } P_2O_5}{6 \text{ mmol } AgNO_3} \quad \text{y} \quad \frac{1 \text{ mmol KSCN}}{1 \text{ mmol } AgNO_3}$$

$$\text{cantidad total de } AgNO_3 = 50.00 \cancel{\text{mL}} \times 0.0820 \frac{\text{mmol } AgNO_3}{\cancel{\text{mL}}} = 4.100 \text{ mmol}$$

$$\text{cantidad de } AgNO_3 \text{ consumida por el KSCN} = 4.06 \cancel{\text{mL}} \times 0.0625 \frac{\cancel{\text{mmol KSCN}}}{\cancel{\text{mL}}} \times \frac{1 \text{ mmol } AgNO_3}{\cancel{\text{mmol KSCN}}} = 0.2538 \text{ mmol}$$

$$\text{cantidad de } P_2O_5 = (4.100 - 0.254) \cancel{\text{mmol } AgNO_3} \times \frac{1 \text{ mmol } P_2O_5}{6 \cancel{\text{mmol } AgNO_3}} = 0.6410 \text{ mmol } P_2O_5$$

$$\% P_2O_5 = \frac{0.6410 \cancel{\text{mmol}} \times \frac{0.1419 \text{ g } P_2O_5}{\cancel{\text{mmol}}}}{4.258 \text{ g muestra}} \times 100\% = 2.14\%$$

EJEMPLO 13.9

Se convirtió el CO en una muestra de gas de 20.3 L en CO_2 al hacer pasar la muestra sobre pentóxido de yodo calentado a 150 °C.

$$I_2O_5(s) + 5CO(g) \rightarrow 5CO_2(g) + I_2(g)$$

El yodo se destiló a esta temperatura y se recolectó en un absorbente que contenía 8.25 mL de $Na_2S_2O_3$ 0.01101 M.

$$I_2(g) + 2S_2O_3^{2-}(ac) \rightarrow 2S_4O_6^{2-}(ac)$$

El exceso de $Na_2S_2O_3$ se tituló por retroceso con 2.16 mL de una disolución de I_2 0.00947 M. Calcule la concentración de CO (28.01 g/mol) en mg por litro de muestra.

(continúa)

Solución

Basándose en las dos reacciones anteriores, las relaciones estequiométricas son:

$$\frac{5 \text{ mmol CO}}{1 \text{ mmol } I_2} \quad \text{y} \quad \frac{2 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}{1 \text{ mmol } I_2}$$

Se divide la primera relación entre la segunda para tener una tercera relación útil:

$$\frac{5 \text{ mmol CO}}{2 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}$$

Esta relación revela que 5 mmol de CO son responsables de que se consuman 2 mmol de $Na_2S_2O_3$. La cantidad total de $Na_2S_2O_3$ es:

$$\text{cantidad de } Na_2S_2O_3 = 8.25 \cancel{\text{mL } Na_2S_2O_3} \times 0.01101 \frac{\text{mmol } Na_2S_2O_3}{\cancel{\text{mL } Na_2S_2O_3}}$$
$$= 0.09083 \text{ mmol } Na_2S_2O_3$$

La cantidad de $Na_2S_2O_3$ consumida en la valoración por retroceso es:

$$\text{cantidad de } Na_2S_2O_3 = 2.16 \cancel{\text{mL } I_2} \times 0.00947 \frac{\cancel{\text{mmol } I_2}}{\cancel{\text{mL } I_2}} \times \frac{2 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}{\cancel{\text{mmol } I_2}}$$
$$= 0.04091 \text{ mmol } Na_2S_2O_3$$

El número de milimoles de CO se puede calcular entonces utilizando la tercera relación estequiométrica:

$$\text{cantidad de CO} = (0.09083 - 0.04091) \cancel{\text{mmol } Na_2S_2O_3} \times \frac{5 \text{ mmol CO}}{2 \cancel{\text{ mmol } Na_2S_2O_3}}$$
$$= 0.1248 \text{ mmol CO}$$

$$\text{masa de CO} = 0.1248 \cancel{\text{mmol CO}} \times \frac{28.01 \text{ mg CO}}{\cancel{\text{mmol CO}}} = 3.4956 \text{ mg}$$

$$\frac{\text{masa de CO}}{\text{vol muestra}} = \frac{3.4956 \text{ mg CO}}{20.3 \text{ L muestra}} = 0.172 \frac{\text{mg CO}}{\text{L muestra}}$$

13D VALORACIONES GRAVIMÉTRICAS

Las **valoraciones por masa (peso)** o **valoraciones gravimétricas** difieren de sus contrapartes volumétricas en que se mide la masa del titulante en lugar de medir su volumen. Por lo tanto, en una valoración por masa, la bureta y sus marcas se sustituyen por una balanza analítica y un dosificador de disolución que se puede pesar. Las valoraciones gravimétricas anteceden a las valoraciones volumétricas por más de 50 años. Sin embargo, con el advenimiento de buretas confiables, las valoraciones por masa fueron sustituidas por los métodos volumétricos, ya que las primeras requerían mucho tiempo y equipo relativamente elaborado y además eran muy tediosas. La disponibilidad de balanzas analíticas digitales, sensibles y de bajo costo, así como la existencia de dosificadores de disoluciones hechos de plástico, ha cambiado esta situación por completo, y las valoraciones por masa se pueden llevar a cabo tan rápida y fácilmente como las valoraciones volumétricas.

Recuerde que por razones históricas nos referimos al *peso* o a *pesar*; sin embargo, este término en realidad se refiere a la masa. Esto debido a que muchos de nosotros no hemos podido acostumbrarnos al término *masar*.

13D.1 Cálculos asociados con las valoraciones por masa

La manera más común de expresar la concentración para una valoración por masa es la **concentración en peso**, c_p, que se expresa en unidades de concentración de peso molar, M_p, que es el número de moles de un reactivo en un kilogramo de disolución (o solución) o el número de milimoles en un gramo de disolución. Así, el NaCl 0.1 M_p acuoso contiene 0.1 moles de sal en 1 kg de disolución o 0.1 mmol en un g de disolución. La concentración molar en peso c_p (A) de una disolución de un soluto A se calcula utilizando una de las dos ecuaciones que son análogas a la ecuación 4.2:

$$\text{concentración molar en peso} = \frac{\text{núm. mol A}}{\text{núm. kg disolución}} = \frac{\text{núm. mmol A}}{\text{núm. g disolución}} \qquad (13.5)$$

$$c_p(\text{A}) = \frac{n_A}{m_{soln}}$$

donde n_a es el número de moles de la especie A y m_{soln} es la masa de la disolución. Los datos de una valoración gravimétrica se pueden analizar utilizando los métodos ilustrados en las secciones 13C.2 y 13C.3 después de sustituir la concentración en peso por la concentración molar y los gramos y kilogramos por mililitros y litros.

13D.2 Ventajas de las valoraciones gravimétricas

Además de ser más rápidas y más prácticas, las valoraciones gravimétricas ofrecen ciertas ventajas más en comparación con las valoraciones volumétricas:

1. Se elimina por completo la calibración del material de vidrio y la necesaria y tediosa limpieza del mismo para asegurarse de que tenga un drenaje adecuado.
2. Las correcciones de temperatura son innecesarias porque la concentración molar de la masa (peso) no cambia con los cambios de temperatura, como sí sucede con la concentración molar del volumen. Esta ventaja es particularmente importante en valoraciones no acuosas debido a los altos coeficientes de expansión de la mayoría de los líquidos orgánicos (aproximadamente 10 veces más que la del agua).
3. Se pueden hacer mediciones de masa con una precisión y exactitud mayores en comparación con las mediciones de volumen. Por ejemplo, 50 g o 100 g de una disolución acuosa se pueden pesar fácilmente hasta ± 1 mg, lo que corresponde a ± 0.001 mL. Este aumento en la sensibilidad hace posible que se escojan tamaños de muestra con los cuales se utilicen cantidades significativamente menores de los reactivos estándar.
4. Las valoraciones gravimétricas son automatizadas más fácilmente que las valoraciones volumétricas.

13E CURVAS DE VALORACIÓN

Como se mencionó en la sección 13A.1, el punto final se hace evidente por un cambio físico observable en un punto cercano al punto de equivalencia de la valoración. Las señales que se utilizan comúnmente son 1) cambios de color ocasionados por el reactivo (titulante), el analito o un indicador y 2) un cambio en el potencial de un electrodo que responde a la concentración de titulante o a la concentración de analito.

Para entender las bases teóricas de las determinaciones por punto final y las fuentes de errores en las valoraciones se calculan los puntos necesarios para construir **curvas de valoración** para los sistemas que se están estudiando. Una curva de valoración es una curva de alguna función del analito o de la concentración de titulante en el eje *y* graficada contra el volumen de titulante en el eje *x*.

Las **curvas de valoración** son gráficas de una variable asociada a la concentración contra el volumen del titulante.

13E.1 Tipos de curvas de valoración

El eje vertical en una curva de valoración sigmoidea puede ser una función p del analito o del titulante o el potencial de un electrodo sensible al analito o al titulante.

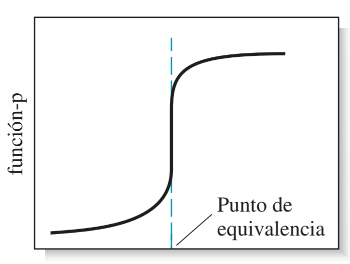
El eje vertical en una curva de valoración de segmento lineal es una señal instrumental que es proporcional a la concentración de analito o titulante.

En los métodos volumétricos ocurren dos tipos generales de curvas de valoración (y, por lo tanto, dos tipos generales de puntos finales). En las curvas del primer tipo, llamadas curvas sigmoides, las observaciones importantes se hallan en una pequeña región (generalmente entre ±0.1 y ±0.5 mL) alrededor del punto de equivalencia. En la **figura 13.2*a***. se puede observar una **curva sigmoidea** en la que la función-p de un analito (o algunas veces del titulante) se grafica como función del volumen de titulante.

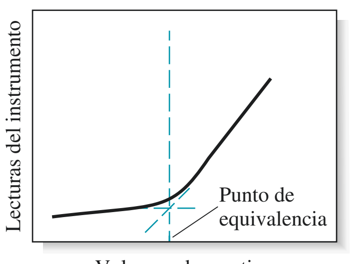
En el segundo tipo de curva, llamada **curva de segmento lineal**, se hacen mediciones a ambos lados, pero lejos del punto de equivalencia. Las mediciones cerca del punto de equivalencia se evitan. En este tipo de curva el eje vertical representa la lectura de un instrumento que es directamente proporcional a la concentración del analito o del titulante. Una curva típica de segmento lineal se puede ver en la **figura 13.2*b***.

La curva de tipo sigmoideo ofrece como ventajas la velocidad y la conveniencia. La curva de segmento lineal presenta ventajas para reacciones que se completan únicamente en presencia de un exceso considerable de reactivo o analito.

En este capítulo y en varios de los posteriores se abordan exclusivamente las curvas de valoración sigmoideas. Las curvas de segmento lineal se exploran a profundidad en los capítulos 23 y 26.



a) Curva sigmoidea



b) Curva de segmento lineal

Figura 13.2 Dos tipos de curvas de valoración.

13E.2 Cambios de concentración durante las valoraciones

El punto de equivalencia en una valoración se caracteriza por cambios grandes en las concentraciones relativas del reactivo y del analito. La **tabla 13.2** ilustra este fenómeno. Los datos en la segunda columna de la tabla muestran los cambios en la concentración del ion hidronio a medida que se titula una alícuota de 50.00 mL de una disolución de ácido clorhídrico 0.1000 M con una disolución de hidróxido de sodio 0.1000 M. La reacción de neutralización se describe con la ecuación:

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O \qquad (13.6)$$

Para enfatizar los cambios en la concentración *relativa* que ocurren en la región del punto de equivalencia, los incrementos de volumen calculados son aquellos requeridos para causar disminuciones de diez veces en la concentración de H_3O^+ (o aumentos de diez veces en la concentración del ion hidróxido). Por lo tanto, se puede observar en la tercera columna que al añadir 40.91 mL de base la concentración de H_3O^+ disminuye en un orden de magnitud de 0.100 M a 0.0100 M. Para disminuir la concentración otro orden de magnitud de 0.0100 M a 0.00100 M, se necesita añadir 8.11 mL; 0.89 mL provocan otra disminución con factor de diez. Los aumentos correspondientes en la concentración de OH^- ocurren al mismo tiempo. La detección del punto final depende de los cambios tan grandes en la concentración *relativa* del analito (o del titulante) que ocurren en el punto de equivalencia de cualquier tipo de valoración. El artículo 13.3 describe la manera en la que se calculan los volúmenes de la primera columna de la tabla 13.1.

Los grandes cambios en la concentración relativa que ocurren en la región de equivalencia química se muestran al graficar el logaritmo negativo de la concentración del analito o del titulante (función-p) contra el volumen de reactivo, como se ve en la **figura 13.3**. Los datos para estas gráficas se encuentran en la cuarta y quinta columnas de la tabla 13.1. Las curvas de valoración para las reacciones que involucran formación de complejos, precipitación y reacciones de oxidación/reducción muestran siempre un aumento o disminución en la función-p en la región del punto de equivalencia, como se muestra en la figura 13.3. Las curvas de valoración definen las propiedades que debe tener un indicador o un instrumento y permiten hacer un estimado del error asociado con los métodos de valoración.

TABLA 13.1

Cambios de concentración durante la valoración de 50.00 mL de HCl 0.1000 M.

Volumen de NaOH 0.1000 M, mL	$[H_3O^+]$, mol/L	Volumen de NaOH 0.1000M que provoca una disminución de diez veces en la $[H_3O+]$, mL	pH	pOH
0.00	0.1000		1.00	13.00
40.91	0.0100	40.91	2.00	12.00
49.01	1.000×10^{-3}	8.11	3.00	11.00
49.90	1.000×10^{-4}	0.89	4.00	10.00
49.99	1.000×10^{-5}	0.09	5.00	9.00
49.999	1.000×10^{-6}	0.009	6.00	8.00
50.00	1.000×10^{-7}	0.001	7.00	7.00
50.001	1.000×10^{-8}	0.001	8.00	6.00
50.01	1.000×10^{-9}	0.009	9.00	5.00
50.10	1.000×10^{-10}	0.09	10.00	4.00
51.10	1.000×10^{-11}	0.91	11.00	3.00
61.11	1.000×10^{-12}	10.10	12.00	2.00

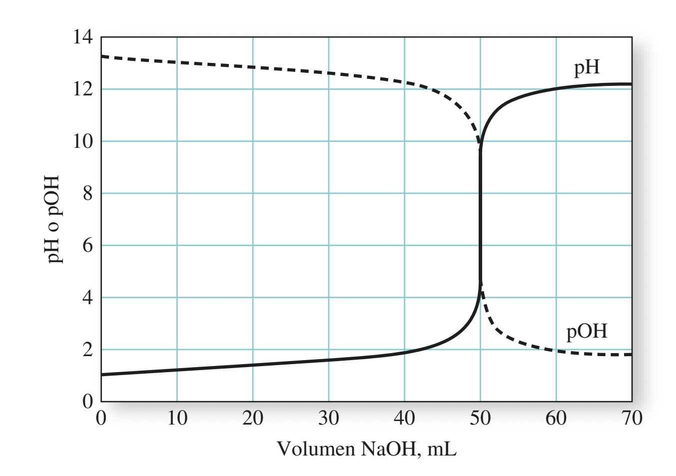


Figura 13.3 Curvas de valoración de pH y pOH contra volumen de base para la valoración de HCl 0.1000 M con NaOH 0.1000 M.

ARTÍCULO 13.3

Cálculo de los volúmenes de NaOH mostrados en la primera columna de la tabla 13.1

Previo al punto de equivalencia, $[H_3O^+]$ es igual a la concentración de HCl sin reaccionar (c_{HCl}). La concentración de HCl es igual al número original de milimoles de HCl (50.00 mL × 0.1000 M) menos el número de milimoles de NaOH añadido (V_{NaOH} × 0.1000 M) dividido entre el volumen total de la disolución:

$$c_{HCl} = [H_3O^+] = \frac{50.00 \times 0.1000 - V_{NaOH} \times 0.1000}{50.00 + V_{NaOH}}$$

donde V_{NaOH} es el volumen de NaOH 0.1000 M añadido. Esta ecuación se reduce a

$$50.00[H_3O^+] + V_{NaOH}[H_3O^+] = 5.000 - 0.1000V_{NaOH}$$

Simplificando los términos que contienen V_{NaOH} se obtiene:

$$V_{NaOH}(0.1000 + [H_3O^+]) = 5.000 - 50.00[H_3O^+]$$

(continúa)

o

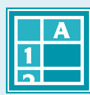
$$V_{NaOH} = \frac{5.000 - 50.00[H_3O^+]}{0.1000 + [H_3O^+]}$$

Por lo tanto, para obtener $[H_3O^+] = 0.0100$ M, se encuentra:

$$V_{NaOH} = \frac{5.000 - 50.00 \times 0.0100}{0.1000 + 0.0100} = 40.91 \text{ mL}$$

Desafío: Use el mismo razonamiento para determinar el volumen después del punto de equivalencia,

$$V_{NaOH} = \frac{50.000[OH^-] + 5.000}{0.1000 - [OH^-]}$$



Resumen de hoja de cálculo El capítulo 7 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, trata sobre la manera de graficar las curvas de valoración. Se presentan varios tipos de valoraciones y se grafican curvas de valoración ordinarias además de gráficas derivativas y gráficas de Gran. Se utiliza el método estequiométrico desarrollado en este capítulo, además de que se explora una aproximación basada en una ecuación maestra.



Busque la palabra *valoración* en Wikipedia, la enciclopedia en línea. Escriba la definición de valoración que encuentre en este sitio. ¿Es necesaria una reacción química para que el procedimiento cuantitativo sea llamado valoración? ¿De qué palabra latina deriva la palabra valoración? ¿Quién inventó la primera bureta y en qué año? Haga una lista de por lo menos cinco métodos diferentes para determinar el punto final de una valoración. Defina el término *número ácido*, también llamado *valor ácido*. ¿Cómo se aplican las valoraciones a los combustibles a base de biodiesel?

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

13.1 Defina
- **a)* milimol.
- *b)* valoración.
- **c)* relación estequiométrica.
- *d)* error de titulación.

13.2 Escriba dos ecuaciones que —junto con el factor estequiométrico— formen la base para los cálculos en las valoraciones volumétricas.

13.3 Distinga entre
- **a)* El punto de equivalencia y el punto final de una valoración.
- *b)* Un estándar primario y un estándar secundario.

13.4 Explique de manera breve por qué las unidades de concentración de miligramos de soluto por litro y partes por millón se pueden usar de manera indistinta para una disolución acuosa diluida.

13.5 Los cálculos para los análisis volumétricos consisten en transformar la cantidad de titulante utilizada (en unidades químicas) a una cantidad químicamente equivalente de analito (también en unidades químicas) por medio del uso de un factor estequiométrico. Utilice fórmulas químicas (NO SE REQUIEREN CÁLCULOS) para expresar esta relación para el cálculo del pocentaje de:

**a)* hidrazina en el combustible de un cohete por medio de una valoración con un estándar de yodo. Reacción:

$$H_2NNH_2 + 2I_2 \rightarrow N_2(g) + 4I^- + 4H^+$$

b) peróxido de hidrógeno en una preparación cosmética por medio de una valoración con un estándar de permanganato. Reacción:

$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^2 + 5O_2(g) + 8H_2O$$

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

*c) boro en una muestra de bórax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, por medio de una valoración con un ácido estandarizado. Reacción:

$$B_4O_7^{2-} + 2H^+ + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3$$

d) azufre en un aerosol agrícola; el azufre fue convertido en tiocianato con un exceso no medido de cianuro. Reacción:

$$S(s) + CN^- \rightarrow SCN^-$$

Después de remover el exceso de cianuro, el tiocianato se tituló con una disolución estándar de yodato de potasio en HCl fuerte. Reacción:

$$2SCN^- + 3IO_3^- + 2H^+ + 6Cl^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2CN^- + 3ICl_2^- + H_2O$$

13.6 ¿Cuántos milimoles de soluto se encuentran en:
a) 2.00 L de $KMnO_4$ 2.76×10^{-3} M?
b) 250 mL de KSCN 0.0423 M?
c) 500.0 mL de una disolución que contiene 2.97 ppm de $CuSO_4$?
d) 2.50 L de KCl 0.352 M?

***13.7** ¿Cuántos milimoles de soluto se encuentran en:
a) 2.95 mL de KH_2PO_4 0.0789 M?
b) 0.2011 L de $HgCl_2$ 0.0564 M?
c) 2.56 L de una disolución que contiene 47.5 ppm de $Mg(NO_3)_2$?
d) 79.8 mL de NH_4VO_3 (116.98 g/mol) 0.1379 M?

13.8 ¿Qué masa de soluto en miligramos se encuentra en:
a) 26.0 mL de sacarosa 0.250 M (342 g/mol)?
b) 2.92 L de H_2O_2 5.23×10^{-4} M?
c) 673 mL de una disolución que contiene 5.76 ppm de $Pb(NO_3)_2$ (331.20 g/mol)?
d) 6.75 mL de KNO_3 0.0426 M?

***13.9** ¿Qué masa de soluto en gramos se encuentra en:
a) 450.0 mL de H_2O_2 0.0986 M?
b) 26.4 mL de ácido benzóico (122.1 g/mol) 9.36×10^{-4} M?
c) 2.50 L de una disolución que contiene 23.4 ppm de $SnCl_2$?
d) 21.7 mL de $KBrO_3$ 0.0214 M?

13.10 Calcule la concentración molar de una disolución que está al 50.0% de NaOH (p/p) y que tiene una gravedad específica de 1.52.

***13.11** Calcule la concentración molar de una disolución al 20% (p/p) de KCl que tiene una gravedad específica de 1.13.

13.12 Describa la preparación de:
a) 500 mL de $AgNO_3$ 0.0750 M a partir del reactivo sólido
b) 2.00 L de HCl 0.325 M, partiendo de una disolución 6.00 M del reactivo.
c) 750 mL de una disolución que tiene 0.0900 M de K^+, comenzando con $K_4Fe(CN)_6$ sólido.
d) 600 mL de $BaCl_2$ acuoso al 2.00% (p/p) a partir de una disolución de $BaCl_2$ 0.500 M.
e) 2.00 L de $HClO_4$ 0.120 M a partir del reactivo comercial [$HClO_4$ 60% (p/p), gravedad específica 1.60].
f) 9.00 L de una disolución que tiene 60 ppm de Na^+, comenzando con Na_2SO_4 sólido.

***13.13** Describa la preparación de:
a) 1.00 L de $KMnO_4$ 0.150 M a partir del reactivo sólido.
b) 2.50 L de una disolución de $HClO_4$ 0.500 M, comenzando con una disolución de dicho reactivo 0.900M.
c) 400 mL de una disolución que tiene 0.0500 M de I^-, comenzando con MgI_2.
d) 200 mL de CuSO4 acuoso al 1.00% (p/v) a partir de una disolución de $CuSO_4$ 0.218 M.
e) 1.50 L de NaOH 0.215 M a partir del reactivo comercial [NaOH al 50% (p/p), gravedad específica 1.525].
f) 1.50 L de una disolución que tiene 12.0 ppm de K^+, comenzando con $K_4Fe(CN)_6$ sólido.

13.14 Una disolución de $HClO_4$ se estandarizó al disolver 0.4008 g de HgO de grado estándar primario en una disolución de KBr:

$$HgO(s) + 4Br^- + H_2O \rightarrow HgBr_4^{2-} + 2OH^-$$

El OH^- liberado consumió 43.75 mL del ácido. Calcule la concentración molar del $HClO_4$.

***13.15** Una muestra de 0.4723 g de Na_2CO_3 de grado estándar primario requirió de 34.78 mL de una disolución de H_2SO_4 para alcanzar el punto final en la reacción:

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2(g)$$

¿Cuál es la concentración molar analítica del H_2SO_4?

13.16 Una muestra de 0.5002 g de Na_2SO_4 al 96.4% requirió de 48.63 mL de una disolución de cloruro de bario. Reacción:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4(s)$$

Calcule la concentración molar de $BaCl_2$ en la disolución.

***13.17** Una muestra de 0.4126 g de un estándar primario de Na_2CO_3 se trató con 40.00 mL de ácido perclórico diluido. La disolución se hirvió para remover el CO_2, y posteriormente, el exceso de $HClO_4$ se tituló por retroceso con 9.20 mL de NaOH diluido. En un experimento separado, se estableció que 26.93 mL de $HClO_4$ neutralizaron el NaOH en una porción de 25.00 mL. Calcule las molaridades del $HClO_4$ y del NaOH.

13.18 La valoración de 50.00 mL de $Na_2C_2O_4$ 0.04715 M requirió 39.25 mL de una disolución de permanganato de potasio.

$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightarrow$$
$$2Mn^{2+} + 10CO_2(g) + 8H_2O$$

Calcule la concentración molar de la disolución de $KMnO_4$.

***13.19** La valoración de I_2 producido a partir de 0.1142 g de un estándar primario de KIO_3 requirió 27.95 mL de tiousulfato de sodio.

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$
$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Calcule la concentración de $Na_2S_2O_3$.

13.20 Una muestra de un producto de petróleo de 4.912 g se quemó en un horno para tubos y el SO_2 producido se colectó en H_2O_2 al 3%. Reacción:

$$SO_2(g) + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$$

Una porción de 25.00 mL de NaOH 0.00873 M se introdujo a la disolución de H_2SO_4, después de lo cual se tituló el exceso utilizando valoración por retroceso con 15.17 mL de HCl 0.01102 M. Calcule la concentración de azufre en la muestra en partes por millón.

***13.21** Una muestra de agua fresca de 100.0 mL se trató para convertir cualquier hierro presente en Fe^{2+}. Cuando se añadieron 25.00 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.002517 M se produjo la siguiente reacción:

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow$$
$$6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

El exceso de $K_2Cr_2O_7$ se tituló por retroceso con 8.53 mL de una disolución de Fe^{2+} 0.00949 M. Calcule la concentración de hierro en la muestra en partes por millón.

13.22 El arsénico en una muestra de 1.203 g de pesticida se convirtió a H_3AsO_4 por medio de un tratamiento adecuado. Posteriormente se neutralizó el ácido y se añadieron 40.00 mL de $AgNO_3$ 0.05871 M para precipitar el arsénico cuantitativamente como Ag_3AsO_4. El exceso de Ag^+ en el filtrado y en los lavados del precipitado se tituló con 9.63 mL de KSCM 0.1000 M y la reacción fue:

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN(s)$$

Encuentre el porcentaje de As_2O_3 en la muestra.

***13.23** La tiourea en una muestra de materia orgánica de 1.455 g se extrajo en una disolución de H_2SO_4 diluido y se tituló con 37.31 mL de Hg^{2+} 0.009372 M de acuerdo con la reacción:

$$4(NH_2)_2CS + Hg^{2+} \rightarrow [(NH_2)_2CS]_4Hg^{2+}$$

Encuentre el porcentaje de $(NH_2)_2CS$ (76.12 g/mol) en la muestra.

13.24 Una disolución de $Ba(OH)_2$ se estandarizó contra 0.1215 g de ácido benzóico con grado de estándar primario, C_6H_5COOH (122.12 g/mol). El punto final se observó después de añadir 43.25 mL de base.

a) Calcule la concentración molar de la base.
b) Calcule la desviación estándar de la concentración molar si la desviación estándar para la medición de masa fue ± 0.3 mg y la de las mediciones de volumen fue de ± 0.02 mL.
c) Considerando un error de −0.3 mg en la medición de masa, calcule el error sistemático absoluto y relativo en la concentración molar.

***13.25** La concentración de acetato de etilo en una disolución alcohólica se determinó diluyendo 10.00-mL de muestra a 100.00 mL. Una porción de 20.00-mL de la disolución diluida se reflujó con 40.00 mL de KOH 0.04672 M.

$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \rightarrow$$
$$CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

Después de enfriarse, el exceso de OH^- se tituló por retroceso con 3.41 mL de H_2SO_4 0.05042 M. Calcule la cantidad de acetato de etilo (88.11 g/mol) en la muestra original en gramos.

13.26 Una disolución de $Ba(OH)_2$ 0.1475 M se utilizó para titular ácido acético (60.05 g/mol) en una disolución acuosa diluida. Se obtuvieron los siguientes resultados.

Muestra	Volumen de muestra, mL	Volumen de $Ba(OH)_2$, mL
1	50.00	43.17
2	49.50	42.68
3	25.00	21.47
4	50.00	43.33

a) Calcule el porcentaje medio (p/v) de ácido acético en la muestra.
b) Calcule la desviación estándar para los resultados.
c) Calcule el intervalo de confianza a 90% para la media.
d) A un nivel de confianza de 90%, ¿se podría descartar alguno de los resultados?

***13.27** *a)* Una muestra de 0.3147 g de $Na_2C_2O_4$ de grado estándar primario se disolvió en H_2SO_4 y se tituló con 31.67 mL de $KMnO_4$ diluido:

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \rightarrow$$
$$2Mn^{2+} + 10CO_2(g) + 8H_2O$$

Calcule la concentración molar de la disolución de $KMnO_4$.

b) El hierro en una muestra de 0.6656 g proveniente de un mineral se redujo cuantitativamente al estado +2 y se tituló posteriormente con 26.75 mL de la

disolución de $KMnO_4$ del inciso *a)*. Calcule el porcentaje de Fe_2O_3 en la muestra.

13.28 *a)* Una muestra de 0.1527 g de un estándar primario de $AgNO_3$ se disolvió en 502.3 g de agua destilada. Calcule la concentración molar en peso del Ag^+ en esta disolución.

b) La disolución estándar descrita en el inciso *a)* se usó para titular una muestra de 25.171 g de una disolución de KSCN. Un punto final se obtuvo después de agregar 24.615 g de la disolución de $AgNO_3$. Calcule la concentración molar en peso de la disolución de KSCN.

c) Las disoluciones descritas en los incisos *a)* y *b)* se utilizaron para determinar el $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ en una muestra de 0.7120 g. Una muestra de 20.102 g de $AgNO_3$ se añadió a la disolución de la muestra, y el exceso de $AgNO_3$ se tituló por retroceso con 7.543 g de la disolución de KSCN. Calcule el porcentaje de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ en la muestra.

***13.29** Se preparó una disolución disolviendo 7.48 g de $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (277.85 g/mol) en suficiente agua para producir 2.000 L. Calcule:

a) La concentración molar analítica del $KCl \cdot MgCl_2$ en esta disolución.

b) La concentración molar del Mg^+.

c) La concentración molar de Cl^-.

d) El porcentaje peso/volumen de $KCl.MgCl_2 \cdot 6H_2O$

e) El número de milimoles de Cl^- en 25.0 mL de esta disolución.

f) La concentración de K^+ en ppm.

13.30 Se preparó una disolución al disolver 367 mg de $K_3Fe(CN)_6$ (392.2 g/mol) en suficiente agua para obtener 750.0 mL. Calcule:

a) La concentración molar analítica de $K_3Fe(CN)_6$.

b) La concentración molar de K^+.

c) La concentración molar de $Fe(CN)_6^{3-}$.

d) El porcentaje peso/volumen de $K_3Fe(CN)_6$.

e) El número de milimoles de K^+ en 50.00 mL de esta disolución.

f) La concentración en ppm de $Fe(CN)_6^{3-}$.

13.31 **Desafío:** Para cada una de las valoraciones ácido/base que se muestran a continuación, calcule las concentraciones de H_3O^+ y OH^- en el punto de equivalencia y los volúmenes de titulante que correspondan a ±20.00 mL, ±10.00 mL y ±1.00 mL de equivalencia. Construya la curva de valoración a partir de los datos, graficando la función-p contra el volumen de titulante.

a) 25.00 mL de HCl 0.05000 M con NaOH 0.02500 M.

b) 20.00 mL de HCl 0.06000 M con NaOH 0.03000 M.

c) 30.00 mL de H_2SO_4 0.07500 M con NaOH 0.1000 M.

d) 40.00 mL de NaOH 0.02500 M con HCl 0.05000 M.

e) 35.00 mL de Na_2CO_3 0.2000 M con HCl 0.2000 M.



CAPÍTULO 14

Principios de las valoraciones de neutralización



© Cortesía de Hanna Instruments

Las valoraciones (o titulaciones) de neutralización son utilizadas ampliamente para determinar las cantidades de ácidos y bases. Además, las valoraciones de neutralización pueden utilizarse para monitorear el progreso de las reacciones que producen o consumen iones hidrógeno. En química clínica, por ejemplo, la pancreatitis se puede diagnosticar midiendo la actividad de la lipasa sérica. Las lipasas hidrolizan los triglicéridos de ácidos grasos de cadena larga. La reacción libera dos moles de ácido graso y un mol de β-monoglicérido por cada mol de triglicérido presente, como se muestra a continuación

$$\text{triglicérido} \xrightarrow{\text{lipasa}} \text{monoglicérido} + 2 \text{ ácido graso}$$

La reacción se deja proceder durante cierta cantidad de tiempo y luego el ácido graso liberado es titulado con NaOH, utilizando fenolftaleína como indicador o un potenciómetro (pHímetro). La cantidad de ácido graso producido en un tiempo fijo está relacionada con la actividad de la lipasa (véase el capítulo 30). El procedimiento completo puede ser automatizado con un titulante automático como el que se muestra aquí.

Los equilibrios ácido/base son ubicuos en la química y en la ciencia en general. Por ejemplo, encontrará que la información en este capítulo y en el capítulo 15 está directamente relacionada con las reacciones ácido/base, que son muy importantes tanto en bioquímica como en las otras ciencias biológicas.

Las disoluciones estándar (o patrón) de ácidos y bases fuertes son ampliamente utilizadas para determinar analitos que son los propios ácidos o bases o analitos que pueden ser convertidos a dichas especies. Este capítulo explora los principios de las valoraciones ácido/base. Además, investigamos las curvas de valoración, que son gráficas de pH y volumen del titulante, y presentamos varios ejemplos para calcular el pH.

14A DISOLUCIONES E INDICADORES PARA VALORACIONES ÁCIDOS/BASE

Como todas las valoraciones (o titulaciones), las valoraciones de neutralización dependen de una reacción química del analito con un reactivo estándar. Existen varios tipos de valoraciones ácido/base. Una de las más comunes es la valoración de un ácido fuerte, como el ácido clorhídrico o el ácido sulfúrico, con una base fuerte, como el hidróxido de sodio. Otra valoración común es la de un ácido débil, como el ácido acético o el ácido láctico, con una base fuerte. Las bases débiles, como el cianuro de sodio o el salicilato de sodio, pueden ser tituladas con ácidos fuertes.

En todas las valoraciones debemos tener un método para determinar el punto de equivalencia química. Generalmente se utiliza un indicador químico o un método instrumental para ubicar el punto final, el cual esperamos que esté muy cerca del punto de equivalencia. Nuestro análisis se enfoca en los tipos de disoluciones estándar y los indicadores químicos que se utilizan en las valoraciones de neutralización.

14A.1 Disoluciones estándar

Las disoluciones estándar utilizadas en las valoraciones de neutralización son ácidos o bases fuertes porque reaccionan de forma más completa que los ácidos o bases débiles con un analito y, como resultado, producen puntos finales más nítidos. Las disoluciones estándar de ácidos se preparan diluyendo los ácidos clorhídrico, perclórico o sulfúrico concentrados. El ácido nítrico se utiliza rara vez, ya que sus propiedades oxidantes provocan reacciones secundarias indeseables. *Los ácidos perclórico y sulfúrico concentrados y calientes son agentes oxidantes potentes y muy peligrosos*. Por fortuna, las disoluciones diluidas frías de estos reactivos son seguras de usar en el laboratorio analítico sin que se requieran más cuidados especiales que el uso de protección para los ojos.

Las disoluciones estándar de bases por lo general se preparan con hidróxidos sólidos de sodio, potasio y ocasionalmente de bario. Una vez más, siempre debe utilizar protección para los ojos cuando maneje disoluciones diluidas de estos reactivos.

❮ Los reactivos estándar utilizados en las valoraciones ácido/base son siempre ácidos fuertes o bases fuertes, siendo los más comunes HCl, $HClO_4$, H_2SO_4, NaOH y KOH. Los ácidos débiles o las bases débiles nunca son utilizados como reactivos estándar, ya que reaccionan de manera incompleta con los analitos.

14A.2 Indicadores ácido/base

Muchos compuestos de origen natural o sintético muestran colores que dependen del pH de las disoluciones en las que se encuentren disueltos. Algunas de estas sustancias, que se han utilizado por siglos para indicar la acidez o alcalinidad del agua, siguen siendo aplicadas hoy como indicadores ácido/base.

Un indicador ácido/base es un ácido orgánico débil o una base orgánica débil que en su forma no disociada difiere en color de su base o ácido conjugado. Por ejemplo, el comportamiento de un indicador de tipo ácido, HIn, es descrito por el siguiente equilibrio

$$\underset{\text{color del ácido}}{\text{HIn}} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{color de la base}}{\text{In}^-} + H_3O^+$$

En esta reacción, los cambios estructurales internos acompañan a la disociación y causan el cambio de color (por ejemplo, véase la **figura 14.1**). El equilibrio para un indicador de tipo básico, In, es

$$\underset{\text{color de la base}}{\text{In}} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{color del ácido}}{\text{InH}^+} + OH^-$$

❮ Para una lista de los indicadores ácido/base más comunes y sus colores, observe al final del libro la tabla de algunos indicadores de ácido/base y sus cambios de color. Revise también la lámina a color 8 (Indicadores ácido/base y sus intervalos PH de transición) del material de apoyo al final del libro, para encontrar fotografías que muestran los colores y los intervalos de transición de 12 indicadores comunes.

En los párrafos siguientes nos enfocamos en el comportamiento de los indicadores de tipo ácido. Estos principios pueden extenderse fácilmente a los indicadores de tipo básico.

La expresión de la constante de equilibrio para la disociación de un indicador de tipo ácido toma la forma

$$K_a = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]} \tag{14.1}$$

Reordenando tenemos

$$[H_3O^+] = K_a\frac{[HIn]}{[In^-]} \tag{14.2}$$

Vemos entonces que el ion hidronio es proporcional a la relación de la concentración de la forma ácida con la concentración de la forma básica del indicador, que a su vez controla el color de la disolución.

OH OH

C—OH

C—O⁻

Ir

a)

O O⁻

C

C—O⁻

+

H_3O^+

Rojo

b)

El ojo humano no es muy sensible a las diferencias de color en una disolución que contiene una mezcla de HIn y In^-, particularmente cuando la relación $[HIn]/[In^-]$ es mayor que 10 o menor que 0.1. Debido a esta restricción, el cambio de color detectado por un observador promedio ocurre dentro de un intervalo limitado de proporciones de concentración desde alrededor de 10 a alrededor de 0.1. A mayores o menores proporciones, el color aparece esencialmente constante a la vista y es independiente de la relación. Como resultado, se puede decir que el indicador promedio, HIn, exhibe su color ácido cuando

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq \frac{10}{1}$$

y su color básico cuando

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \leq \frac{1}{10}$$

El color parece ser intermedio para proporciones entre estos dos valores. Estas proporciones varían considerablemente de un indicador a otro. Por otra parte, las personas difieren significativamente en su capacidad para distinguir colores.

Si sustituimos las dos relaciones de concentración en la ecuación 14.2, se puede estimar el intervalo de concentraciones de iones hidronio que se necesitan para que el indicador cambie de color. Para obtener un color ácido completo,

$$[H_3O^+] = 10K_a$$

y para un color básico completo,

$$[H_3O^+] = 0.1\ K_a$$

Para obtener el intervalo de pH del indicador, tomamos los logaritmos negativos de las dos expresiones:

$$pH(\text{color ácido}) = -\log(10K_a) = pK_a + 1$$

$$pH(\text{color básico}) = -\log(0.1K_a) = pK_a - 1$$

$$\text{intervalo de pH del indicador} = pK_a \pm 1 \qquad (14.3)$$

El intervalo de transición de pH de la mayoría de los indicadores de tipo ácido es aproximadamente $pK_a \pm 1$.

Esta expresión muestra que un indicador con una constante de acidez de 1×10^{-5} ($pK_a = 5$) por lo general muestra un cambio de color completo cuando el pH de la disolución en la que está disuelto cambia de 4 a 6 (véase la **figura 14.2**). Podemos deducir una relación similar para un indicador de tipo básico.

Errores en la valoración con indicadores ácido/base

Existen dos tipos de errores de valoración en las valoraciones ácido/base. El primero es un error determinado que ocurre cuando el pH al cual el indicador cambia de color difiere del pH en el punto de equivalencia. Este tipo de error se reduce escogiendo con cuidado el indicador o haciendo una corrección con un blanco.

El segundo error es un error indeterminado que se origina por la limitada capacidad del ojo humano para distinguir de manera reproducible el color intermedio del indicador. La magnitud de este error depende del cambio en el pH por mililitro de reactivo en el punto de equivalencia, en la concentración del indicador y en la sensibilidad del ojo a los dos colores del indicador. En promedio, la incertidumbre visual con un indicador ácido/base está en el intervalo de ±0.5 a ±1 unidades de pH. Esta incertidumbre con frecuencia se puede reducir hasta un mínimo de ±0.1 unidades de pH haciendo coincidir el color de la disolución que está siendo titulada con una referencia estándar que contenga una cantidad similar de indicador en el pH apropiado. Estas incertidumbres son aproximaciones que varían considerablemente de un indicador a otro, así como de persona a persona.

Variables que influyen en el comportamiento de los indicadores

El intervalo de pH sobre el cual un indicador muestra un cambio de color está influido por la temperatura, por la fuerza iónica del medio y por la presencia de disolventes orgánicos y de partículas coloidales. Algunas de estas variables, especialmente las dos últimas, pueden causar que el intervalo de transición cambie en una o más unidades de pH.[1]

Los indicadores ácido/base más comunes

La lista de indicadores ácido/base es larga e incluye ciertos compuestos orgánicos. Los indicadores están disponibles para casi cualquier intervalo de pH deseado. Algunos indicadores comunes y sus propiedades se enlistan en la **tabla 14.1**. Observe que los intervalos de transición varían desde 1.1 hasta 2.2, con un promedio de alrededor de 1.6 unidades. Estos indicadores y algunos más se muestran junto con sus intervalos en el cuadro coloreado detrás de la portada de este libro.

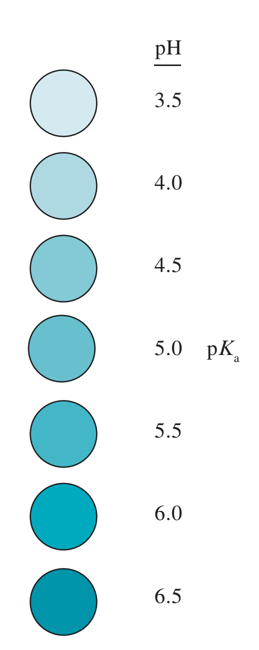


Figura 14.2 Color del indicador en función del pH ($pK_a = 5.0$).

[1]Para un análisis de estos efectos, véase H. A. Laitinen y W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2a. ed., pp. 48–51. Nueva York: McGraw-Hill, 1975.

TABLA 14.1

Algunos indicadores ácido/base importantes

Nombre común	Intervalo de transición, pH	pK_a*	Cambio de color†	Tipo de indicador‡
Azul de timol	1.2–2.8	1.65§	R – Y	1
	8.0–9.6	8.96§	Y – B	
Amarillo de metilo	2.9–4.0		R – Y	2
Naranja de metilo	3.1–4.4	3.46§	R – O	2
Verde de bromocresol	3.8–5.4	4.66§	Y – B	1
Rojo de metilo	4.2–6.3	5.00§	R – Y	2
Violeta de bromotimol	5.2–6.8	6.12§	Y – P	1
Azul de bromotimol	6.2–7.6	7.10§	Y – B	1
Rojo fenol	6.8–8.4	7.81§	Y – R	1
Violeta de cresol	7.6–9.2		Y – P	1
Fenolftaleína	8.3–10.0		C – R	1
Timolftaleína	9.3–10.5		C – B	1
Amarillo de alizarina GG	10–12		C – Y	2

*A una fuerza iónica de 0.1.

†B = azul; C = incoloro; O = naranja; P = morado; R = rojo; Y = amarillo.

‡1) Tipo ácido: $HIn + H2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$; 2) Tipo básico: $In + H_2O \rightleftharpoons InH^+ + OH^-$

§Para la reacción $InH^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In$

14B VALORACIÓN DE ÁCIDOS Y BASES FUERTES

Los iones hidronio en una disolución acuosa de un ácido fuerte provienen de dos fuentes: 1) la reacción del ácido con agua y 2) la disociación del agua en sí. En todas, pero más en las disoluciones más diluidas, sin embargo, la contribución del ácido fuerte es muy superior a la del disolvente. Por lo tanto, para una disolución de HCl con una concentración mayor que 10^{-6} M, podemos escribir

> En disoluciones de un ácido fuerte que están más concentradas que alrededor de 1×10^{-6} M, podemos suponer que la concentración de equilibrio de H_3O^+ es igual a la concentración analítica del ácido. Lo mismo aplica para $[OH^-]$ en disoluciones de bases fuertes.

$$[H_3O^+] = c_{HCl} + [OH^-] \approx c_{HCl}$$

donde $[OH^-]$ representa la contribución de los iones hidronio provenientes de la disociación del agua. Una relación análoga aplica para una disolución de una base fuerte, como el hidróxido de sodio. Esto es,

$$[OH^-] = c_{NaOH} + [H_3O^+] \approx c_{NaOH}$$

14B.1 Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte

> Antes del punto de equivalencia, calculamos el pH a partir de la concentración molar del ácido sin reaccionar.

En este y en los próximos capítulos estaremos interesados en los cálculos *hipotéticos* de las curvas de valoración de pH en función del volumen de titulante. Tenemos que hacer una clara distinción entre las curvas elaboradas mediante el cálculo de los valores de pH y las curvas de valoración *experimentales* que observamos en el laboratorio. Debemos hacer tres tipos de cálculos para graficar la curva hipotética que nos permite titular una disolución de un ácido fuerte con una base fuerte. Cada de uno de estos tipos corresponde a una etapa diferente en la valoración: 1) preequivalencia, 2) equivalencia, y 3) posequivalencia. En la etapa de preequivalencia calculamos la concentración de ácido a partir de su concentración inicial y la cantidad de base añadida. En el punto de equivalencia, los iones hidronio e hidróxido están presentes en concentraciones iguales, y la concentración de los iones hidronio se pueden calcular directamente a partir de la constante del producto iónico del agua, K_w. En la etapa de posequivalencia, se calcula la concentración analítica del exceso de base y se asume que la concentración del ion hidróxido es igual o un múltiplo de la concentración analítica.

Una manera conveniente de convertir la concentración de hidróxido a pH es tomar el logaritmo negativo en los dos lados de la expresión de la constante del producto iónico del agua. Así,

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

$$-\log K_w = -\log[H_3O^+][OH^-] = -\log [H_3O^+] - \log [OH^-]$$

$$pK_w = pH + pOH$$

> En el punto de equivalencia, la disolución es neutra y pH = pOH. Tanto pH como pOH = 7.00, a 25 °C.

Y a 25 °C,

$$-\log 10^{-14} = 14.00 = pH + pOH$$

> Después del punto de equivalencia, primero calculamos pOH y después pH. Recuerde que $pH = pK_w - pOH$. A 25 °C, $pH = 14.00 - pOH$.

EJEMPLO 14.1

Generar la curva hipotética de valoración para la valoración de 50.00 M de HCl 0.0500 M con NaOH 0.1000 M a 25 °C.

Punto inicial

Antes de añadir cualquier base, la disolución es H_3O^+ 0.0500 M, y el

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 0.0500 = 1.30$$

Después de la adición de 10.00 mL de reactivo

La concentración de iones hidronio disminuye como resultado tanto de la reacción con la base como de la dilución. Por lo tanto, la concentración del HCl restante, c_{HCl}, es

$$c_{HCl} = \frac{\text{núm. mmol HCl restante después de la adición de NaOH}}{\text{volumen total de la disolución}}$$

$$= \frac{\text{núm. original mmol HCl} - \text{núm. mmol NaOH añadidos}}{\text{volumen total de la disolución}}$$

$$= \frac{(50.00 \text{ mL} \times 0.0500 \text{ M}) - (10.00 \text{ mL} \times 0.1000 \text{ M})}{50.00 \text{ mL} + 10.00 \text{ mL}}$$

$$= \frac{(2.500 \text{ mmol} - 1.00 \text{ mmol})}{60.00 \text{ mL}} = 2.50 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[H_3O^+] = 2.50 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(2.50 \times 10^{-2}) = 1.602 \approx 1.60$$

Observe que usualmente calculamos el pH con dos decimales en la curva de valoración. Calculamos puntos adicionales que definen la curva en la región antes del punto de equivalencia de la misma manera. Los resultados de estos cálculos se muestran en la segunda columna de la **tabla 14.2**.

(continúa)

TABLA 14.2

Cambios en el pH durante la valoración de un ácido fuerte con una base fuerte

	pH	
Volumen de NaOH, mL	**50.00 mL de HCl 0.0500 M con NaOH 0.100 M**	**50.00 mL de HCl 0.000500 M con NaOH 0.00100 M**
0.00	1.30	3.30
10.00	1.60	3.60
20.00	2.15	4.15
24.00	2.87	4.87
24.90	3.87	5.87
25.00	7.00	7.00
25.10	10.12	8.12
26.00	11.12	9.12
30.00	11.80	9.80

Después de la adición de 25.00 mL de reactivo: el punto de equivalencia

En el punto de equivalencia, ni HCl ni NaOH están en exceso; por lo tanto, la concentración de iones hidronio e hidróxido debe ser igual. Sustituyendo esta igualdad en la constante del producto iónico del agua, se produce

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1.00 \times 10^{-14}} = 1.00 \times 10^{-7}\ M$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(1.00 \times 10^{-7}) = 7.00$$

Después de la adición de 25.10 mL de reactivo

La disolución ahora contiene un exceso de NaOH, y podemos escribir

$$c_{NaOH} = \frac{\text{no. mmol NaOH añadidos} - \text{no. original de mmoles HCl}}{\text{volumen total de la disolución}}$$

$$= \frac{25.10 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.0500}{75.10} = 1.33 \times 10^{-4}\ M$$

La concentración de equilibrio del ion hidróxido es

$$[OH^-] = c_{NaOH} = 1.33 \times 10^{-4}\ M$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(1.33 \times 10^{-4}) = 3.88$$

$$pH = 14.00 - pOH = 14.00 - 3.88 = 10.12$$

Valores adicionales después del punto de equivalencia se calculan de la misma manera. Los resultados de estos cálculos se muestran en las últimas tres filas de la tabla 14.2.

ARTÍCULO 14.1

Uso de la ecuación de balance de carga para generar las curvas de valoración

En el ejemplo 14.1 generamos una curva de valoración ácido/base a partir de la estequiometría de la reacción. Podemos demostrar que todos los puntos en la curva se pueden calcular a partir de la ecuación de balance de carga.

Para el sistema tratado en el ejemplo 14.1, la ecuación de balance de carga está dada por

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [Cl^-]$$

Las concentraciones de los iones sodio y cloruro están dadas por

$$[Na^+] = \frac{c^0_{NaOH} V_{NaOH}}{V_{NaOH} + V_{HCl}}$$

$$[Cl^-] = \frac{c^0_{HCl} V_{HCl}}{V_{NaOH} + V_{HCl}}$$

donde c^0_{NaOH} y c^0_{HCl} son las concentraciones iniciales de la base y el ácido, respectivamente. Podemos reescribir la primera ecuación de la forma

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [Cl^-] - [Na^+]$$

Para volúmenes de NaOH por debajo del punto de equivalencia, $[OH^-] \ll [Cl^-]$, de modo que

$$[H_3O^+] \approx [Cl^-] - [Na^+] \approx c_{HCl}$$

y

$$[H_3O^+] = \frac{c^0_{HCl} V_{HCl}}{V_{HCl} + V_{NaOH}} - \frac{c^0_{NaOH} V_{NaOH}}{V_{HCl} + V_{NaOH}} = \frac{c^0_{HCl} V_{HCl} - c^0_{NaOH} V_{NaOH}}{V_{HCl} + V_{NaOH}}$$

En el punto de equivalencia, $[Na^+] = [Cl^-]$ y

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_w}$$

Después del punto de equivalencia, $[H_3O^+] \ll [Na^+]$, y la ecuación original se reordena así

$$[OH^-] \approx [Na^+] - [Cl^-] \approx c_{NaOH}$$

$$= \frac{c^0_{NaOH} V_{NaOH}}{V_{NaOH} + V_{HCl}} - \frac{c^0_{HCl} V_{HCl}}{V_{NaOH} + V_{HCl}} = \frac{c^0_{NaOH} V_{NaOH} - c^0_{HCl} V_{HCl}}{V_{NaOH} + V_{HCl}}$$

El efecto de la concentración

El efecto de la concentración de los reactivos y los analitos en las curvas de valoración de neutralización para ácidos fuertes se muestra en los dos grupos de datos en la tabla 14.2 y las gráficas en la **figura 14.3**. Observe que con NaOH 0.1 M como titulante, el cambio de pH en la región del punto de equivalencia es grande. Con NaOH 0.001 M, el cambio es más pequeño, pero aun así pronunciado.

Selección del indicador

La figura 14.3 muestra que la selección de un indicador no es crítica cuando la concentración del reactivo es aproximadamente 0.1 M. En ese caso, las diferencias de volumen en las valoraciones con los tres indicadores que se muestran son de la misma magnitud que las incertidumbres asociadas a la lectura de la bureta y, por lo tanto, son insignificantes. Note, sin embargo, que el verde de bromocresol no es adecuado para la valoración de un reactivo 0.001 M, ya que el cambio de color ocurre en un intervalo de 5 mL antes del punto de equivalencia. El uso de fenolftaleína está sujeto a objeciones similares. De los tres indicadores, solo el azul de bromotimol proporciona un punto final satisfactorio con un error sistemático mínimo en la valoración de NaOH 0.001 M.

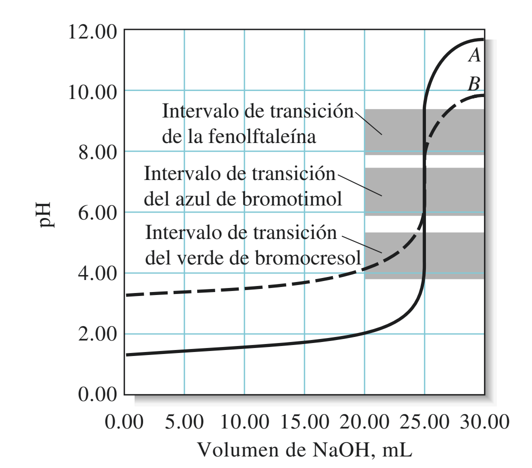


Figura 14.3 Curva de valoración para el HCl con NaOH. Curva *A*: 50.00 mL de HCl 0.0500 M con NaOH 0.1000 M. Curva *B*: 50.00 mL de HCl 0.000500 M con NaOH 0.00100 M.

14B.2 Valoración de una base fuerte con un ácido fuerte

Las curvas de valoración para bases fuertes son calculadas de una manera similar a las de los ácidos fuertes. Por debajo del punto de equivalencia, la disolución es básica, y la concentración del ion hidróxido está numéricamente relacionada con la concentración analítica de la base. La disolución es neutra en el punto de equivalencia, y se vuelve ácida en la región después del punto de equivalencia. Después del punto de equivalencia, la concentración del ion hidronio es igual a la concentración analítica del exceso de ácido fuerte.

EJEMPLO 14.2

Calcule el pH durante la valoración de 50.00 mL de NaOH 0.0500 M con HCl 0.1000 M a 25 °C después de la adición de los siguientes volúmenes de reactivo: *a)* 24.50 mL, *b)* 25.00 mL, *c)* 25.50 mL.

Solución

a) En 24.50 mL añadidos, $[H_3O^+]$ es muy pequeña y no puede ser calculada a partir de consideraciones estequiométricas, pero puede ser obtenida a partir de $[OH^-]$:

$$[OH^-] = c_{NaOH} = \frac{\text{núm. original mmol NaOH} - \text{núm. mmol HCl añadidos}}{\text{volumen total de la disolución}}$$

$$= \frac{50.00 \times 0.0500 - 24.50 \times 0.1000}{50.00 + 24.50} = 6.71 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

$$[H_3O^+] = K_w/(6.71 \times 10^{-4}) = 1.00 \times 10^{-14}/(6.71 \times 10^{-4})$$

$$= 1.49 \times 10^{-11}\ \text{M}$$

$$\text{pH} = -\log(1.49 \times 10^{-11}) = 10.83$$

b) 25.00 mL añadidos es el punto de equivalencia donde $[H_3O^+] = [OH^-]$:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1.00 \times 10^{-14}} = 1.00 \times 10^{-7}\ \text{M}$$

$$\text{pH} = -\log(1.00 \times 10^{-7}) = 7.00$$

c) A 25.50 mL añadidos

$$[H_3O^+] = c_{HCl} = \frac{25.50 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.0500}{75.50}$$

$$= 6.62 \times 10^{-4}\ M$$

$$pH = -\log(6.62 \times 10^{-4}) = 3.18$$

Las curvas para la valoración de NaOH 0.0500 M y 0.00500 M con HCl 0.1000 M y 0.0100 M se muestran en la **figura 14.4**. Utilizamos el mismo criterio descrito para la valoración de un ácido fuerte con una base fuerte para elegir un indicador.

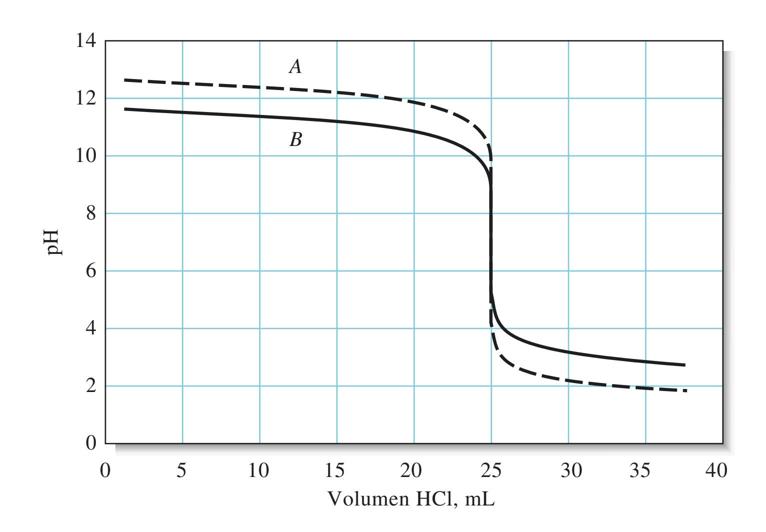


Figura 14.4 Curvas de valoración de NaOH con HCl. Curva *A*: 50.00 mL de NaOH 0.0500 M con HCl 0.1000 M. Curva *B*: 50.00 mL de NaOH 0.00500 M con HCl 0.0100 M.

ARTÍCULO 14.2

Cifras significativas en los cálculos de curva de valoración

Las concentraciones calculadas en la región del punto de equivalencia son generalmente de baja precisión, ya que se basan en las pequeñas diferencias entre números grandes. Por ejemplo, en el cálculo de c_{NaOH} después de la adición de 25.10 mL de NaOH en el ejemplo 14.1, el numerador (2.510 − 2.500 = 0.010) solo contiene dos cifras significativas. Para minimizar el error de redondeo, se mantuvieron tres cifras en c_{NaOH} (1.33×10^{-4}), y el redondeo se pospuso hasta que el pOH y el pH fueron calculados.

Para redondear los valores calculados de las funciones p, recuerde (véase la sección 6D.2) que es la *mantisa de un logaritmo* (es decir, el número a la derecha del punto decimal) *la que debe ser redondeada para incluir solamente cifras significativas*, porque la característica (el número a la izquierda del punto decimal) simplemente localiza el punto decimal. Afortunadamente, los grandes cambios en la característica de las funciones-p de la mayoría de los puntos de equivalencia no quedan ocultos por la limitada precisión de los datos calculados. En general, en el cálculo de los valores para las curvas de valoración vamos a redondear las funciones p dos lugares a la derecha del punto decimal sin importar que se precise o no el redondeo.

Resumen de hoja de cálculo En el capítulo 7 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemsitry*, 2a. ed.*, se consideran primero las valoraciones ácido fuerte/base fuerte. El método estequiométrico y el de la ecuación de balance de carga se utilizan para calcular el pH en varios puntos de estas valoraciones. Las funciones de gráficas de Excel se utilizan para preparar las curvas de valoración de estos sistemas.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

14C CURVAS DE VALORACIÓN PARA ÁCIDOS DÉBILES

Se necesitan cuatro tipos muy diferentes de cálculos para estimar los valores de una curva de valoración de un ácido débil (o una base débil):

1. Al principio la disolución solo contiene un ácido débil o una base débil, y el pH es calculado a partir de la concentración del soluto y de su constante de disociación.
2. Después de la adición de varios incrementos de titulante (hasta, pero sin incluir el punto de equivalencia), la disolución consiste en una serie de disoluciones amortiguadoras. El pH de cada disolución amortiguadora puede calcularse a partir de la concentración analítica de la base conjugada o el ácido conjugado y la concentración del ácido débil o base débil que queda.
3. En el punto de equivalencia, la disolución solo contiene el ácido conjugado o la base conjugada titulada (que es una sal), y el pH es calculado a partir de la concentración de este producto.
4. Después del punto de equivalencia, el exceso de ácido fuerte o de base fuerte suprime el carácter ácido o básico del producto de la reacción, de manera que el pH se rige en gran medida por la concentración del exceso de titulante.

Las curvas de valoración para ácidos fuertes y débiles son idénticas solo ligeramente poco más allá del punto de equivalencia. Lo mismo se cumple para bases fuertes y débiles.

EJEMPLO 14.3

Generar una curva de valoración de 50.00 mL de ácido acético (HOAc) 0.1000 M con hidróxido de sodio 0.1000 M a 25 °C.

pH inicial

Primero, debemos calcular el pH de una disolución de HOAc 0.1000 M utilizando la ecuación 9.22

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a c_{HOAc}} = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.1000} = 1.32 \times 10^{-3}\ M$$

$$pH = -\log(1.32 \times 10^{-3}) = 2.88$$

pH después de la adición de 10.00 mL de reactivo

Se ha producido una disolución amortiguadora que contiene NaOAc y HOAc. Las concentraciones analíticas para los dos componentes son

$$c_{HOAc} = \frac{50.00\ mL \times 0.1000\ M\ - 10.00\ mL \times 0.1000\ M}{60.00\ mL} = \frac{4.000}{60.00}\ M$$

$$c_{NaOAc} = \frac{10.00\ mL \times 0.1000\ M}{60.00\ mL} = \frac{1.000}{60.00}\ M$$

Ahora, para el volumen de 10.00 mL, sustituimos las concentraciones de HOAc y OAc^- en la expresión de la constante de disociación del ácido acético y obtenemos

$$K_a = \frac{[H_3O^+](1.000/\cancel{60.00})}{4.00/\cancel{60.00}} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$[H_3O^+] = 7.00 \times 10^{-5}$$

$$pH = 4.15$$

Observe que el volumen total de la disolución está presente tanto en el numerador como en el denominador y, por lo tanto, se cancela en la expresión para $[H_3O^+]$. Cálculos similares a este proporcionan puntos en la curva a lo largo de la región amortiguadora. Los datos de estos cálculos se muestran en la columna 2 de la **tabla 14.3**.

TABLA 14.3

Cambios en el pH durante la valoración de un ácido débil con una base fuerte

	pH	
Volumen de NaOH, mL	50.00 mL de HOAc 0.1000 M con NaOH 0.1000 M	50.00 mL de HOAc 0.001000 M con NaOH 0.001000 M
0.00	2.88	3.91
10.00	4.15	4.30
25.00	4.76	4.80
40.00	5.36	5.38
49.00	6.45	6.46
49.90	7.46	7.47
50.00	8.73	7.73
50.10	10.00	8.09
51.00	11.00	9.00
60.00	11.96	9.96
70.00	12.22	10.25

pH después de la adición de 25.00 mL de reactivo

Como en el cálculo anterior, las concentraciones analíticas de los dos componentes son

$$c_{\text{HOAc}} = \frac{50.00 \text{ mL} \times 0.1000 \text{ M} - 25.00 \text{ mL} \times 0.1000 \text{ M}}{75.00 \text{ mL}} = \frac{2.500}{75.00} \text{ M}$$

$$c_{\text{NaOAc}} = \frac{25.00 \text{ mL} \times 0.1000 \text{ M}}{75.00 \text{ mL}} = \frac{2.500}{75.00} \text{ M}$$

Ahora, para el volumen de 25.00 mL, sustituimos las concentraciones de HOAc y OAc^- en la expresión de la constante de disociación del ácido acético y obtenemos

$$K_a = \frac{[H_3O^+](\cancel{2.500/75.00})}{\cancel{2.500/75.00}} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a = -\log(1.75 \times 10^{-5}) = 4.76$$

En este punto medio de la valoración, las concentraciones analíticas del ácido y la base conjugada se cancelan en la expresión para $[H_3O^+]$.

pH en el punto de equivalencia

En el punto de equivalencia, todo el ácido acético se ha convertido en acetato de sodio. La disolución es, por lo tanto, similar a la formada por la disolución de NaOAc en agua, y el cálculo es idéntico al mostrado en el ejemplo 9.10 (página 218) para una base débil. En este ejemplo, la concentración de NaOAc es

$$c_{\text{NaOAc}} = \frac{50.00 \text{ mL} \times 0.1000 \text{ M}}{100.00 \text{ mL}} = 0.0500 \text{ M}$$

Por lo tanto,

$$OAc^- + H_2O \rightleftharpoons HOAc + OH^-$$

$$[OH^-] = [HOAc]$$

$$[OAc^-] = 0.0500 - [OH^-] \approx 0.0500$$

(continúa)

Sustituyendo estas cantidades en la expresión de la constante de disociación de la base OAc^-, obtenemos

$$\frac{[OH^-]^2}{0.0500} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = 5.71 \times 10^{-10}$$

$$[OH^-] = \sqrt{0.0500 \times 5.71 \times 10^{-10}} = 5.34 \times 10^{-6}\ M$$

$$pH = 14.00 - [-\log(5.34 \times 10^{-6})] = 8.73$$

Observe que el pH en el punto de equivalencia en esta valoración es mayor a 7. La disolución es básica. La disolución de la sal de un ácido débil siempre es básica.

pH después de la adición de 50.10 mL de base

Después de la adición de 50.10 mL de NaOH, tanto el exceso de base como el ion acetato son fuente de ion hidróxido. La contribución del ion acetato es pequeña; sin embargo, debido al exceso de base fuerte se suprime la reacción del acetato con el agua. Este hecho se vuelve evidente cuando consideramos que la concentración del ion hidróxido es solamente 5.34×10^{-6} M en el punto de equivalencia; una vez que se añade un pequeño exceso de base fuerte, la contribución de la reacción del acetato es aún menor. Tenemos entonces

$$[OH^-] = c_{NaOH} = \frac{50.10\ mL \times 0.1000\ M - 50.00\ mL \times 0.1000\ M}{100.10\ mL}$$

$$= 9.99 \times 10^{-5}\ M$$

$$pH = 14.00 - [-\log(9.99 \times 10^{-5})] = 10.00$$

Note que la curva de valoración para un ácido débil con una base fuerte es idéntica a la de un ácido fuerte con una base fuerte en la región ligeramente después del punto de equivalencia.

La **tabla 14.3** y la **figura 14.5** comparan los valores de pH calculados en este ejemplo con una valoración de disolución más diluida. En una disolución diluida, algunas de las hipótesis hechas en este ejemplo no se sostienen. El efecto de la concentración se discute más adelante en la sección 14C.1.

En el punto de semiequivalencia (o medio) de la valoración de un ácido débil, $[H_3O^+] = K_a$, y $pH = pK_a$.

En el punto de semiequivalencia (o medio) de la valoración de una base débil, $[OH^-] = K_b$, y $pOH = pK_b$ (recordar $K_b = K_w/K_a$).

En el ejemplo 14.3 vemos que las concentraciones analíticas del ácido conjugado y la base conjugada son idénticas cuando un ácido ha sido neutralizado a la mitad (después de la adición de exactamente 25.00 mL de base en este caso). Por lo tanto, estos términos se cancelan en la expresión de la constante de equilibrio, y la concentración del ion hidronio es numéricamente igual a la constante de disociación. Asimismo, en la valoración de una base débil, la concentración del ion hidróxido es numéricamente igual a la constante de disociación de la base en el punto medio de la curva de valoración. Además, la capacidad amortiguadora de cada una de las disoluciones está a su máximo en este punto. Estos puntos, normalmente llamados **puntos de semiequivalencia**, son utilizados para determinar las constantes de disociación, como se observa en el artículo 14.3.

ARTÍCULO 14.3

Determinación de las constantes de disociación de ácidos y bases débiles

A menudo las constantes de disociación de ácidos débiles o bases débiles se determinan monitoreando el pH de la disolución mientras el ácido o la base se están titulando. Para las mediciones se utiliza un potenciómetro con un electrodo de vidrio para pH (véase la sección 21D.3). La valoración se registra desde el pH inicial hasta después del punto final. Después se obtiene el pH a la mitad del volumen del punto final y se utiliza para obtener la

constante de disociación. Para un ácido, el pH medido cuando está neutralizado a la mitad es numéricamente igual al pK_a. Para una base débil, el pH a la mitad de la valoración se debe convertir a pOH, y entonces corresponde al pK_b.

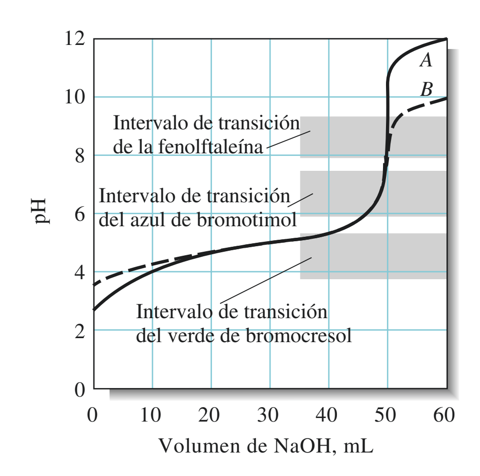


Figura 14.5 Curva para la valoración de ácido acético con hidróxido de sodio. Curva *A*: HOAc 0.1000 M con NaOH 0.1000 M. Curva *B*: HOAc 0.001000 M con NaOH 0.001000 M.

14C.1 El efecto de la concentración

La segunda y la tercera columnas de la tabla 14.3 contienen los datos de la valoración de ácido acético 0.1000 M y 0.001000 M con hidróxido de sodio a las mismas concentraciones. En el cálculo de los valores del ácido más diluido, ninguna de las aproximaciones mostradas en el ejemplo 14.3 fueron válidas; fue necesario resolver una ecuación de segundo grado para cada punto en la curva hasta después del punto de equivalencia. En la región de posequivalencia, predomina el exceso de OH^-, y el simple cálculo funciona bien.

Desafío: Demostrar que los valores de pH en la tercera columna de la tabla 14.3 son correctos.

La figura 14.5 es la gráfica de los datos en la tabla 14.3. Observe que los valores iniciales de pH son mayores y el pH en el punto de equivalencia es menor para la disolución más diluida (curva *B*). En volúmenes intermedios del titulante, sin embargo, los valores de pH difieren ligeramente debido a la acción amortiguadora del sistema ácido acético/acetato de sodio que se presenta en esta región. La figura 14.5 es la confirmación gráfica de que el pH de los amortiguadores es en gran medida independiente de la dilución. Note que el cambio en $[OH^-]$ en la cercanía del punto de equivalencia se vuelve más pequeño con concentraciones menores de analito y reactivo. Este efecto es análogo al efecto de la valoración de un ácido fuerte con una base fuerte (véase la figura 14.3).

14C.2 El efecto de la reacción completada

Las curvas de valoración para disoluciones ácidas 0.1000 M con diferentes constantes de disociación se muestran en la **figura 14.6**. Observe que el cambio del pH en la región del punto de equivalencia se vuelve menor a medida que el ácido se vuelve más débil, es decir, a medida que la reacción entre el ácido y la base se vuelve menos completa.

14C.3 Elección de un indicador: la viabilidad de la valoración

Las figuras 14.5 y 14.6 muestran que la elección de un indicador está más limitada para la valoración de un ácido débil que para la valoración de un ácido fuerte. Por ejemplo, la figura 14.5 ejemplifica que el verde de bromocresol es totalmente inadecuado para la valoración de ácido acético 0.1000 M. El azul de bromotimol no funciona porque su cambio completo de color ocurre en un intervalo de volumen del titulante de aproximadamente

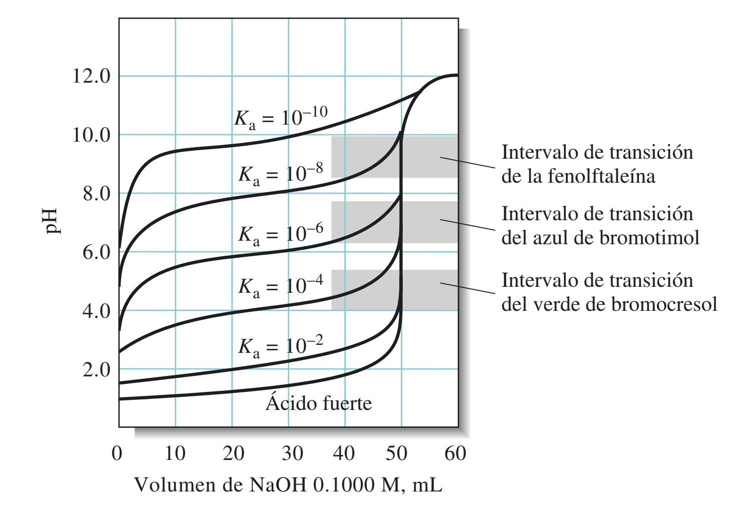


Figura 14.6 El efecto de la fuerza del ácido (constante de disociación) sobre las curvas de valoración. Cada curva representa la valoración de 50.00 mL de un ácido débil 0.1000 M con una base fuerte 0.1000 M.

47 mL a 50 mL de base 0.1000 M. Por otro lado, un indicador que exhibe un cambio de color en la región básica, como la fenolftaleína, proporciona un punto final nítido con un error de valoración mínimo.

El cambio en el pH del punto final asociado con la valoración de ácido acético 0.001000 M (curva *B*, figura 14.5) es tan pequeño que no es posible que sea un error de la valoración significativo, independientemente del indicador. Sin embargo, utilizar un indicador con un intervalo de transición entre el de la fenolftaleína y el del azul de bromotimol en conjunto con un estándar adecuado de comparación hace posible establecer con una precisión decente el punto final en esta valoración (bajo porcentaje de desviación estándar relativa).

La figura 14.6 ejemplifica que ocurren problemas similares a medida que la fuerza de un ácido que está siendo titulado disminuye. Una precisión en el orden de ±2 puntos puede ser alcanzada titulando una disolución de un ácido 0.1000 M con una constante de disociación de 10^{-8} si está disponible un estándar de comparación de color adecuado. Con disoluciones más concentradas, los ácidos débiles pueden ser titulados con una precisión razonable.

ARTÍCULO 14.4

Método de la ecuación maestra para valoraciones ácido débil/base fuerte

En las valoraciones de un ácido débil con una base fuerte se utiliza una ecuación maestra para encontrar la concentración de H_3O^+ durante la valoración. Como ejemplo tomaremos la valoración de un ácido débil hipotético, HA (constante de disociación, K_a), con una base fuerte, NaOH. Considere que los V_{HA} mL de HA M de c^0_{HA} son titulados con NaOH M de c^0_{NaOH}. En cualquier punto de la valoración podemos escribir la ecuación de balance de cargas como

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$$

Ahora sustituimos para obtener una ecuación de H_3O^+ en función del volumen de NaOH añadido, V_{NaOH}. Podemos expresar la concentración del ion sodio como el número de milimoles de NaOH añadidos, divididos entre el volumen total de la disolución. O

$$[Na^+] = \frac{c^0_{NaOH} V_{NaOH}}{V_{NaOH} + V_{HA}}$$

El balance de masa produce la concentración total de especies que contienen A, c_T, como

$$c_T = [HA] + [A^-] = \frac{[A^-][H_3O^+]}{K_a} + [A^-]$$

Resolviendo para $[A^-]$, obtenemos

$$[A^-] = \left(\frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a}\right)c_T$$

Si sustituimos estas dos ecuaciones en la ecuación de balance de carga, obtenemos

$$[Na^+] + [H_3O^+] = \frac{c_T K_a}{[H_3O^+] + K_a} + \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

Reordenando esta ecuación, obtenemos la ecuación maestra del sistema para la valoración completa:

$$[H_3O^+]^3 + (K_a + [Na^+])[H_3O^+]^2 + (K_a[Na^+] - c_T K_a - K_w)[H_3O^+] - K_w K_a = 0$$

Debemos resolver esta ecuación cúbica para cada volumen de NaOH añadido. El software matemático o una hoja de cálculo simplifican esta tarea. Las concentraciones encontradas de H_3O^+ son convertidas a valores de pH de manera habitual para generar una curva de valoración de pH en función del volumen de NaOH.

❮ Observe que una ecuación maestra también puede ser generada calculando $[Na^+]$ para un intervalo de valores de pH deseados. La $[Na^+]$ está directamente relacionada con el volumen añadido en la segunda ecuación de este artículo.



Resumen de hoja de cálculo En la sección de valoraciones ácido débil/base fuerte del capítulo 7 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, el método estequiométrico y el enfoque de ecuación maestra son utilizados para llevar a cabo los cálculos y graficar la curva de valoración de un ácido débil con una base fuerte. La función Buscar objetivo de Excel se utiliza para resolver la expresión de balance de carga para la concentración de H_3O^+ y el pH.

14D CURVAS DE VALORACIÓN PARA BASES DÉBILES

Los cálculos necesarios para trazar la curva de valoración de una base débil son análogos a los de un ácido débil, como se muestra en el ejemplo 14.4.

EJEMPLO 14.4

Una alícuota de 50.00 mL de NaCN 0.0500 M (K_a para HCN = 6.2×10^{-10}) es titulada con HCl 0.1000 M. La reacción es

$$CN^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HCN + H_2O$$

Calcular el pH después de la adición de *a)* 0.00, *b)* 10.00, *c)* 25.00 y *d)* 26.00 mL de ácido.

Solución

a) **0.00 mL de reactivo**

El pH de una disolución de NaCN puede ser calculado por el método en el ejemplo 9.10, página 218:

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

$$K_b = \frac{[OH^-][HCN]}{[CN^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{6.2 \times 10^{-10}} = 1.61 \times 10^{-5}$$

$$[OH^-] = [HCN]$$

$$[CN^-] = c_{NaCN} - [OH^-] \approx c_{NaCN} = 0.0500 \text{ M}$$

❮ Observe que, para propósitos de cálculo, las constantes de equilibrio son consideradas exactas para que el número de cifras significativas en la constante de equilibrio no afecte el número de cifras significativas en el resultado.

(continúa)

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

Sustituyendo en la expresión de la constante de disociación tenemos, después de reordenar,

$$[OH^-] = \sqrt{K_b c_{NaCN}} = \sqrt{1.61 \times 10^{-5} \times 0.0500} = 8.97 \times 10^{-4}\ M$$

$$pH = 14.00 - [-\log(8.97 \times 10^{-4})] = 10.95$$

b) **10.00 mL de reactivo**

La adición de ácido produce una disolución amortiguadora con una composición dada por

$$c_{NaCN} = \frac{50.00 \times 0.0500 \ - \ 10.00 \times 0.1000}{60.00} = \frac{1.500}{60.00}\ M$$

$$c_{HCN} = \frac{10.00 \times 0.1000}{60.00} = \frac{1.000}{60.00}\ M$$

Desafío: Demostrar que el pH de la disolución amortiguadora puede ser calculado con K_a para HCN, como se ha hecho aquí, o bien, con K_b. Utilizamos K_a porque da $[H_3O^+]$ directamente; K_b da $[OH^-]$.

Estos valores son sustituidos en la expresión de la constante de disociación del ácido HCN para dar $[H_3O^+]$ directamente (véase la nota al margen):

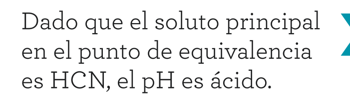
$$[H_3O^+] = \frac{6.2 \times 10^{-10} \times (1.000/\cancel{60.00})}{1.500/\cancel{60.00}} = 4.13 \times 10^{-10}\ M$$

$$pH = -\log(4.13 \times 10^{-10}) = 9.38$$

c) **25.00 mL de reactivo**

Este volumen corresponde al punto de equivalencia, donde el soluto principal es el ácido débil HCN. Por lo tanto,

$$c_{HCN} = \frac{25.00 \times 0.1000}{75.00} = 0.03333\ M$$



Dado que el soluto principal en el punto de equivalencia es HCN, el pH es ácido.

Aplicando la ecuación 9.22, tenemos

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a c_{HCN}} = \sqrt{6.2 \times 10^{-10} \times 0.03333} = 4.55 \times 10^{-6}\ M$$

$$pH = -\log(4.55 \times 10^{-6}) = 5.34$$

d) **26.00 mL de reactivo**

El exceso de ácido fuerte ahora presente suprime la disociación del HCN hasta el punto donde su contribución al pH es insignificante. Por lo tanto,

$$[H_3O^+] = c_{HCl} = \frac{26.00 \times 0.1000 \ - \ 50.00 \times 0.0500}{76.00} = 1.32 \times 10^{-3}\ M$$

$$pH = -\log(1.32 \times 10^{-3}) = 2.88$$

Cuando titule una base débil, utilice un indicador con intervalos de transición principalmente ácidos. Cuando titule un ácido débil, utilice un indicador con intervalos de transición principalmente básicos.

La **figura 14.7** muestra las curvas de valoración hipotéticas para una serie de bases débiles de diferente fuerza. Las curvas demuestran que los indicadores con intervalos de transición principalmente *ácidos* se deben utilizar para bases débiles.

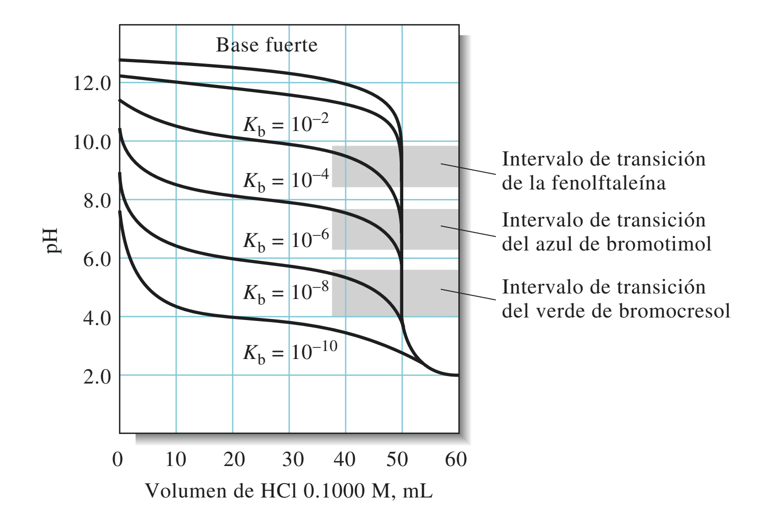


Figura 14.7 El efecto de la fuerza de la base (K_b) en las curvas de valoración. Cada curva representa la valoración de 50.00 mL de una base 0.1000 M con HCl 0.1000 M.

ARTÍCULO 14.5

Determinación de los valores de pK para aminoácidos

Los aminoácidos contienen tanto un grupo ácido como uno básico. Por ejemplo, la estructura de la alanina está ejemplificada en la **figura 14A.1**.



Figura 14A.1 Estructura y modelo molecular de la alanina, un aminoácido. La alanina puede existir en dos formas de imagen especular, la forma de la mano izquierda (I) y la forma de la mano derecha (D). Todos los aminoácidos presentes en la naturaleza tienen la forma de la mano izquierda.

El grupo amino se comporta como una base, al mismo tiempo que el grupo carboxilo actúa como un ácido. En disolución acuosa, el aminoácido es una molécula con ionización interna, o "zwitterión", en la que el grupo amino adquiere un protón y se carga positivamente, mientras que el grupo carboxilo se carga negativamente después de haber perdido un protón.

(continúa)

Los valores de pK para los aminoácidos pueden ser determinados de manera conveniente mediante el procedimiento general descrito en el artículo 14.3. Puesto que el zwitterión tiene un carácter tanto ácido como básico, se pueden determinar dos valores de pK. El pK para la desprotonación del grupo amino protonado puede determinarse al añadir base, mientras que el pK para protonar el grupo carboxilo puede ser determinado al añadir ácido. En la práctica, se prepara una disolución que contiene una cantidad conocida del aminoácido. Por lo tanto, el investigador conoce la cantidad de la base o el ácido que hay que añadir para alcanzar el valor medio del punto de equivalencia. La **figura 14A.2** muestra una curva de pH en función del volumen de ácido o base añadido a la disolución. En este tipo de experimento, la valoración comienza en la mitad de la curva (0.00 mL añadidos), y para la determinación de valores de pK se toma hasta un punto que es la mitad del volumen requerido para la equivalencia. Observe en este ejemplo de la valoración de alanina que se requiere un volumen de 20.00 mL para protonar completamente el grupo carboxilo. Al añadir ácido al zwitterión se obtiene la curva hacia el lado izquierdo del volumen de 0.00 mL. En un volumen de 10.00 mL de HCl añadido, el pH es igual al pK_a del grupo carboxilo, 2.35.

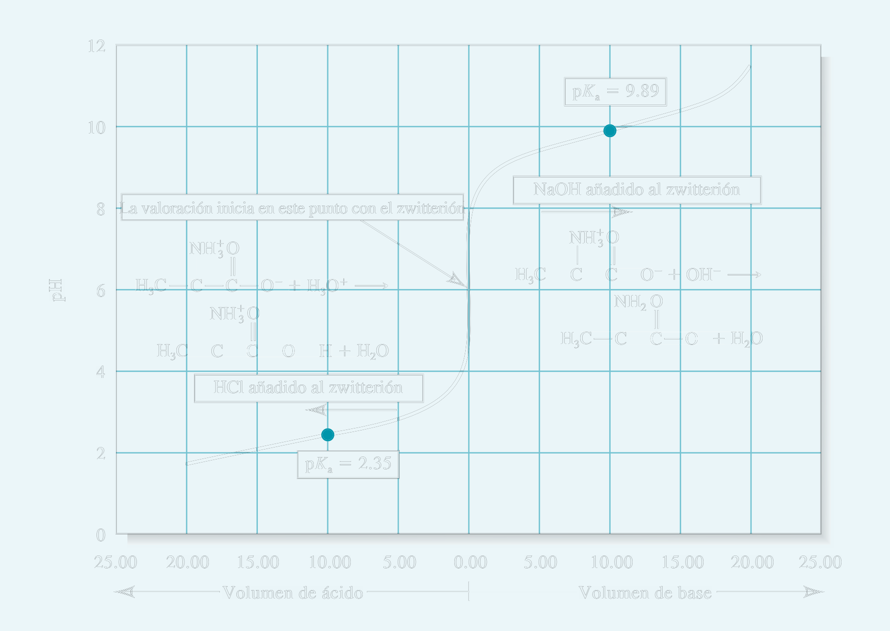


Figura 14A.2 Curvas de valoración de 20.00 mL de alanina 0.1000 M con NaOH 0.1000 M y HCl 0.1000 M. Observe que el zwitterión está presente antes de añadir (cualquier) base o ácido. La adición de ácido protona el grupo carboxilato con un pK_a de 2.35. La adición de la base causa la desprotonación del grupo amino protonado con un pK_a de 9.89.

Al añadir NaOH al zwitterión se puede determinar el pK para desprotonar el grupo NH_3^+. Ahora se requieren 20.00 mL de la base para completar la desprotonación. En un volumen de 10.00 mL de NaOH añadido el pH es igual al pK_a para el grupo amino, o 9.89. Los valores de pK_a para otros aminoácidos y moléculas más complejas, como los péptidos y las proteínas, pueden obtenerse de una manera similar. Algunos aminoácidos tienen más de un grupo carboxilo o amino. El ácido aspártico es un ejemplo (véase la **figura 14A.3**).



Figura 14A.3 El ácido aspártico es un aminoácido con dos grupos carboxilo. Puede combinarse con fenilalanina para producir el edulcorante artificial aspartame, el cual es más dulce y menos calórico que la azúcar ordinaria (sacarosa).

Es importante observar que en general los aminoácidos no pueden ser determinados cuantitativamente por valoración directa porque los puntos finales para el zwitterión totalmente protonado o desprotonado suelen ser indistintos. Los aminoácidos se determinan normalmente por cromatografía líquida de alta resolución (véase el capítulo 33) o por métodos espectroscópicos (véase la parte V).

14E COMPOSICIÓN DE DISOLUCIONES DURANTE LAS VALORACIONES ÁCIDO/BASE

Frecuentemente nos interesan los cambios en la composición que ocurren en una disolución durante la valoración de un ácido o una base débil. Estos cambios pueden visualizarse al graficar la concentración de *equilibrio relativa* α_0 del ácido débil, así como la concentración de equilibrio relativa de la base conjugada α_1 como funciones del pH de la disolución.

Las líneas rectas sólidas identificadas como α_0 y α_1 en la **figura 14.8** fueron calculadas a partir de las ecuaciones 9.35 y 9.36 utilizando los valores para $[H_3O^+]$ contenidos en la columna 2 de la tabla 14.3. La curva de valoración real se muestra como la línea curva en la figura 14.8. Observe que al inicio de la valoración el valor de α_0 es cercano a 1 (0.987), lo que significa que 98.7% de las especies que contienen acetato están presentes como HOAc y que solo 1.3% está presente como OAc^-. En el punto de equivalencia, α_0 disminuye a 1.1×10^{-4} y α_1 se aproxima a 1. Por lo tanto, solo alrededor de 0.011% de las especies que contienen acetato son HOAc. Observe que, a la mitad del punto de valoración (25.00 mL), α_0 y α_1 son ambos 0.5. Para los ácidos polipróticos (véase el capítulo 15), los valores alfa son muy útiles para ilustrar los cambios en la composición de la disolución durante las valoraciones.

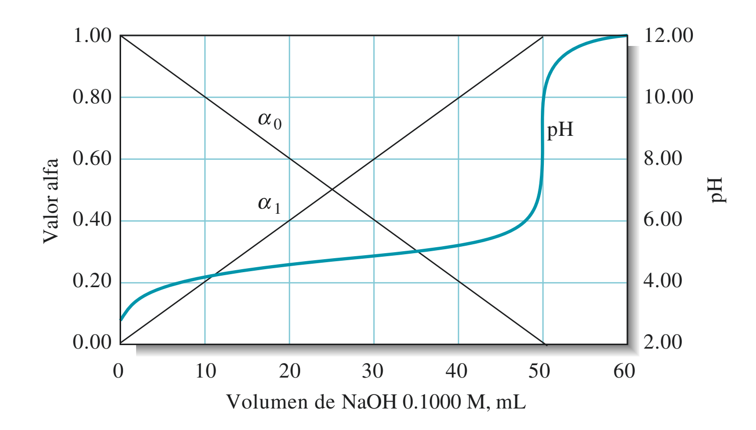


Figura 14.8 Gráficas de cantidades relativas de ácido acético y ion acetato durante una valoración. Las líneas rectas muestran el cambio en las cantidades relativas de HOAc (α_0) y OAc^- (α_1) durante la valoración de 50.00 mL de ácido acético 0.1000 M. La línea curva es la curva de valoración del sistema.

ARTÍCULO 14.6

Identificación de los puntos finales de la valoración a partir de mediciones del pH

Aunque los indicadores aún son ampliamente utilizados en las valoraciones ácido/base, el electrodo de vidrio de pH y el potenciómetro permiten la medición directa del pH como una función del volumen de titulante. El electrodo de vidrio de pH se discute en detalle en el capítulo 21. La curva de valoración para la valoración de 50.00 mL de ácido débil 0.1000 M ($K_a = 1.0 \times 10^{-5}$) con NaOH 0.1000 M se muestra en la **figura 14A.4*a***. El punto final puede ser identificado de varias formas al comparar los datos de pH en función del volumen.

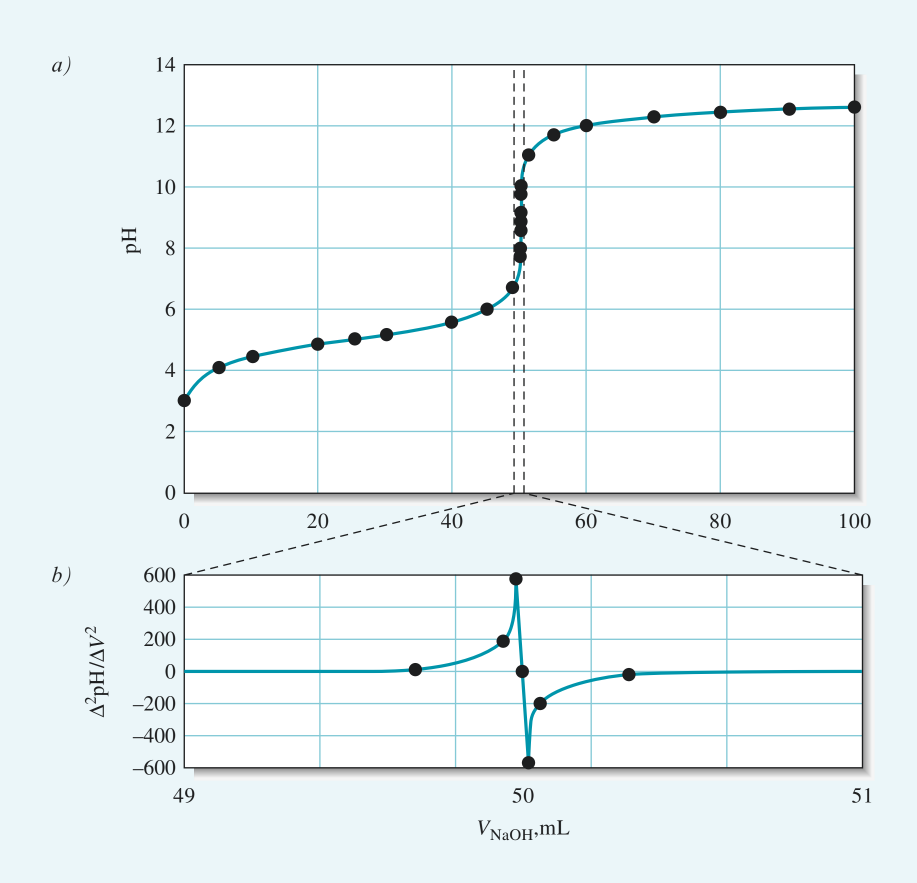


Figura 14A.4 En *a)* se muestra la curva de valoración de 50.00 mL de ácido débil 0.1000 M con NaOH 0.1000 M como fue obtenida con un potenciómetro. En *b)* se muestra la segunda derivada en una escala expandida. Observe que la segunda derivada cruza el cero en el punto final. Esto puede utilizarse para identificar el punto final de manera muy precisa.

El punto final puede considerarse como el **punto de inflexión** de la curva de valoración. Con una curva de valoración sigmoidea, el punto de inflexión es la región con pendiente más pronunciada de la curva de valoración en la que el cambio del pH con respecto al volumen es máximo. Este punto puede ser estimado a simple vista a partir de la gráfica o podemos utilizar el cálculo para encontrar la primera y la segunda derivadas de la curva de valoración. La primera derivada, la cual es aproximadamente $\Delta pH/\Delta V$, es la pendiente de la curva de valoración. Varía entre un valor cercano a cero lejos del punto de equivalencia a un valor máximo en el punto final y de nuevo tiende a cero lejos del punto final. Podemos derivar la curva una

segunda ocasión para localizar el punto máximo de la primera derivada porque la pendiente de la primera derivada cambia drásticamente de un valor alto positivo hacia un valor alto negativo conforme pasamos a través del máximo en la curva de la primera derivada. Estas son las bases para localizar el punto final al calcular la segunda derivada. El valor de la segunda derivada $\Delta^2 pH/\Delta V^2$ estimada es cero en el punto final, como muestra la **figura 14A.4*b***. Observe que aumentamos la escala para facilitar la identificación del cruce en cero de la segunda derivada. Los detalles del cálculo de las derivadas se encuentran en la sección 21G. El método de la hoja de cálculo para obtener estas derivadas y realizar las gráficas se desarrolla en el capítulo 7 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. edición*.

La linearización, o gráfica de Gran, es un método alternativo para identificar el punto final en una valoración. En este método, se obtiene una gráfica lineal que puede revelar tanto la constante de disociación del ácido como el volumen de base necesario para alcanzar el punto final. A diferencia de una curva de valoración normal y sus curvas derivadas, las cuales determinan el punto final a partir de los datos localizados en la región del punto final, el método de Gran utiliza datos alejados del punto final. Este método puede evitar el tedio de realizar varias mediciones después de dispensar volúmenes muy pequeños del titulante en la región del punto final.

Antes del punto de equivalencia de la valoración de un ácido débil con una base fuerte, la concentración de ácido restante, c_{HA}, está dada por

$$c_{HA} = \frac{\text{núm. mmoles de HA al inicio}}{\text{volumen total de la disolución}} - \frac{\text{núm. mmoles de NaOH añadidas}}{\text{volumen total de la disolución}}$$

o

$$c_{HA} = \frac{c^0_{HA}V_{HA}}{V_{HA} + V_{NaOH}} - \frac{c^0_{NaOH}V_{NaOH}}{V_{HA} + V_{NaOH}}$$

donde c^0_{HA} es la concentración analítica inicial de HA y c^0_{NaOH} la concentración inicial de la base. El punto de equivalencia de NaOH, V_{eq}, puede ser determinado a partir de la estequiometría, la cual, para una reacción 1:1, está dada por

$$c^0_{HA}V_{HA} = c^0_{NaOH}V_{eq}$$

Sustituyendo por $c^0_{HA}V_{HA}$ en la ecuación para c_{HA} y rearreglando, obtenemos

$$c_{HA} = \frac{c^0_{NaOH}}{V_{HA} + V_{NaOH}}(V_{eq} - V_{NaOH})$$

Si el valor de K_a no es muy grande, la concentración de ácido en la región del punto de preequivalencia es aproximadamente igual a la concentración analítica (véase la ecuación 9.27). Es decir,

$$[HA] \approx c_{HA} \approx \frac{c^0_{NaOH}}{V_{HA} + V_{NaOH}}(V_{eq} - V_{NaOH})$$

Con una moderada disociación del ácido, la concentración de equilibrio de A^- en cualquier punto es aproximadamente el número de milimoles de base añadida dividido entre el volumen de disolución total.

$$[A^-] \approx \frac{c^0_{NaOH}V_{NaOH}}{V_{HA} + V_{NaOH}}$$

(continúa)

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

Cuando reordenamos ligeramente esta ecuación, obtenemos la forma pendiente-ordenada al origen de una línea recta,

$$\underbrace{[H_3O^+]V_{NaOH}}_{y} = \underbrace{-K_a}_{m}\underbrace{V_{NaOH}}_{x} + \underbrace{K_aV_{eq}}_{b}$$

o

$$y = mx + b$$

En la cual

$y = [H_3O^+]V_{NaOH}$,
$m =$ pendiente $= -K_a$,
$x = V_{NaOH}$, y
$b =$ ordenada al origen $= K_aV_{eq}$

La concentración de H_3O+ puede encontrarse a partir de la constante de equilibrio como

$$[H_3O^+] = \frac{K_a[HA]}{[A^-]} = \frac{K_a(V_{eq} - V_{NaOH})}{V_{NaOH}}$$

Multiplicando ambos lados por V_{NaOH}, resulta

$$[H_3O^+]V_{NaOH} = K_aV_{eq} - K_aV_{NaOH}$$

Una gráfica del lado izquierdo de esta ecuación contra el volumen del titulante, V_{NaOH}, debe dar como resultado una línea recta con una pendiente de $-K_a$ y una ordenada al origen (o intersección) de K_aV_{eq}. En la **figura 12A.5** se muestra una gráfica de Gran de la valoración de 50.00 mL de ácido débil 0.1000 M ($K_a = 1.0 \times 10^{-5}$) con NaOH 0.1000 M y se incluye la ecuación de mínimos cuadrados. A partir del valor de la ordenada al origen de 0.0005 podemos calcular un punto final de 50.00 al dividir entre el valor de K_a. Generalmente, los puntos en las etapas intermedias de la valoración son graficados y utilizados para obtener los valores de la pendiente y de la ordenada al origen. La gráfica de Gran puede presentar curvatura en las etapas tempranas si K_a es muy grande y se puede curvar cerca del punto de equivalencia.

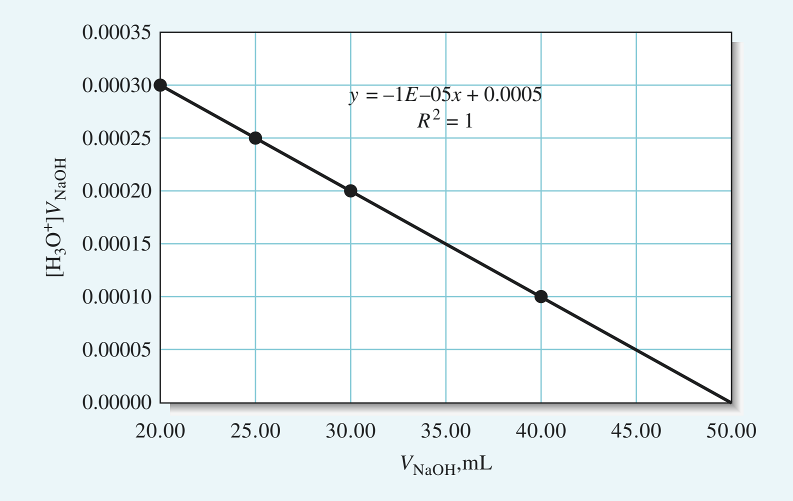


Figura 14A.5 La gráfica de Gran para la valoración de 50.00 mL de un ácido débil ($K_a = 1.00 \times 10^{-5}$) 0.1000 M con NaOH 0.1000 M. La ecuación de mínimos cuadrados para la línea está incluida en la figura.

Resumen de hoja de cálculo En los ejercicios del capítulo 7 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, utilizamos Excel para graficar una distribución simple de un diagrama de especies (gráfica α) para un ácido débil. Después, graficamos la primera y la segunda derivadas de la curva de valoración para localizar de manera más precisa el punto final de la valoración. Se realiza una gráfica de combinación que representa simultáneamente la curva del pH en función del volumen y la curva de la segunda derivada. Finalmente, se explora una curva de Gran para localizar el punto final mediante un procedimiento de regresión lineal.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.



Utilice un navegador para encontrar el documento *The Fall of the Proton: Why Acids React with Bases* ("La caída del protón: por qué los ácidos reaccionan con las bases") escrito por Stephen Lower. Este documento explica el comportamiento ácido/base en términos del concepto de energía libre del protón. ¿Cómo se describe una valoración ácido/base bajo este punto de vista? En una valoración de un ácido fuerte con una base fuerte, ¿qué es el descenso de la energía libre? En una mezcla compleja de sistemas ácido/base débiles, como el suero sanguíneo, ¿qué les ocurre a los protones?

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

***14.1** ¿Por qué un indicador típico ácido/base cambia de color en un intervalo de alrededor de 2 unidades?

14.2 ¿Qué factores afectan la nitidez del punto final en una valoración ácido/base?

***14.3** Considere las curvas para la valoración de NaOH 0.10 M y NH3 0.010 M con HCl 0.10 M.
a) Describa brevemente las diferencias entre las curvas para las dos valoraciones.
b) ¿En qué aspecto las dos curvas son indistinguibles?

14.4 ¿Por qué los reactivos estándar utilizados en las valoraciones de neutralización son generalmente ácidos y bases fuertes, en lugar de ácidos y bases débiles?

***14.5** ¿Qué variables pueden causar que el intervalo de pH de un indicador se desplace?

14.6 ¿Cuál de los siguientes solutos proporcionaría el punto final más nítido en una valoración con HCl 0.10 M:
**a)* NaOCl 0.10 M o hidroxilamina 0.10 M?
b) NH_3 0.10 M o fenolato de sodio 0.10 M?
**c)* metilamina 0.10 M o hidroxilamina 0.10 M?
d) hidracina 0.10 M o NaCN 0.10 M?

14.7 ¿Cuál de los siguientes solutos proporcionaría un punto final más nítido en una valoración con NaOH 0.10 M:
**a)* ácido nitroso 0.10 M o ácido yódico 0.10 M?
b) cloruro de anilinio ($C_6H_5NH_3Cl$)0.10 M o ácido benzoico 0.10 M?
**c)* ácido hipocloroso 0.10 M o ácido pirúvico 0.10 M?
d) ácido salicílico 0.10 M o ácido acético 0.10 M?

14.8 Antes de que el uso de los electrodos de vidrio y los potenciómetros se volviera común, el pH era determinado al medir colorimétricamente la concentración de las formas ácida y básica del indicador (véase el capítulo 26 para más detalles). Si el azul de bromotimol es introducido a una disolución y la proporción de la concentración de las formas ácida y básica es 1.29, ¿cuál es el pH de la disolución?

***14.9** El procedimiento descrito en el problema 14.8 fue utilizado para determinar el pH con naranja de metilo como indicador. La proporción de la concentración de las formas ácida y básica fue de 1.84. Calcule el pH de la disolución.

14.10 Los valores para K_w a 0, 50 y 100 ºC son 1.14×10^{-15}, 5.47×10^{-14} y 4.9×10^{-13}, respectivamente. Calcule el pH para una disolución neutra a cada una de estas temperaturas.

14.11 Utilizando los datos del problema 14.10, calcule el pK_w a
a) 0 °C.
**b)* 50 °C.
c) 100 °C.

14.12 Utilizando los datos del problema 14.10, calcule el pH de una disolución 1.00×10^{-2} M de NaOH a
a) 0 °C.
**b)* 50 °C.
c) 100 °C.

***14.13** ¿Cuál es el pH de una disolución acuosa que es HCl 3.00% en masa y tiene una densidad de 1.015 g/mL?

14.14 Calcule el pH de una disolución que contiene NaOH 2.00% (p/p) y tiene una densidad de 1.022 g/mL.

***14.15** ¿Cuál es el pH de una disolución NaOH 2.00×10^{-8} M? (*Sugerencia*: En dicha disolución diluida debe considerar la contribución del H_2O a la concentración del ion hidróxido.)

14.16 ¿Cuál es el pH de una disolución HCl 2.00×10^{-8} M? (Tome en cuenta la sugerencia del problema 14.15.)

***14.17** ¿Cuál es el pH de la disolución que resulta cuando se mezclan 0.093 g de $Mg(OH)_2$ con
a) 75.0 mL de HCl 0.0500 M?
b) 100.0 mL de HCl 0.0500 M?
c) 15.0 mL de HCl 0.0500 M?
d) 30.0 mL de $MgCl_2$ 0.0500 M?

14.18 Calcule el pH de la disolución que resulta cuando se mezclan 20.0 mL de HCl 0.1750 M con 25.0 mL de
a) agua destilada.
b) $AgNO_3$ 0.132 M.
c) NaOH 0.132 M.
d) NH_3 0.132 M.
e) NaOH 0.232 M.

***14.19** Calcule la concentración del ion hidronio y el pH de una disolución de HCl 0.0500 M
a) ignorando las actividades.
b) considerando las actividades (véase el capítulo 10).

14.20 Calcule la concentración del ion hidróxido y el pH de una disolución de $Ba(OH)_2$ 0.0167 M
a) ignorando las actividades.
b) considerando las actividades (véase el capítulo 10).

***14.21** Calcule el pH de una disolución acuosa de
a) HOCl 1.00×10^{-1} M.
b) HOCl 1.00×10^{-2} M.
c) HOCl 1.00×10^{-4} M.

14.22 Calcule el pH de una disolución
a) NaOCl 1.00×10^{-1} M.
b) NaOCl 1.00×10^{-2} M.
c) NaOCl 1.00×10^{-4} M.

***14.23** Calcule el pH de una disolución de amoniaco
a) NH_3 1.00×10^{-1} M.
b) NH_3 1.00×10^{-2} M.
c) NH_3 1.00×10^{-4} M.

14.24 Calcule el pH de una disolución
a) NH_4Cl 1.00×10^{-1} M.
b) NH_4Cl 1.00×10^{-2} M.
c) NH_4Cl 1.00×10^{-4} M.

***14.25** Calcule el pH de una disolución en la cual la concentración de piperidina es
a) 1.00×10^{-1} M.
b) 1.00×10^{-2} M.
c) 1.00×10^{-4} M.

14.26 Calcule el pH de una disolución
a) 1.00×10^{-1} M de ácido sulfámico.
b) 1.00×10^{-2} M de ácido sulfámico.
c) 1.00×10^{-4} M de ácido sulfámico.

***14.27** Calcule el pH de una disolución preparada al
a) disolver 36.5 g de ácido láctico en agua y diluir a 500 mL.
b) diluir 25.0 mL de la disolución en *a)* en 250 mL.
c) diluir 10.0 mL de la disolución en *b)* en 1.00 L.

14.28 Calcule el pH de una disolución preparada al
a) disolver 2.13 g de ácido pícrico, $(NO_2)_3C_6H_2OH$ (229.11 g/mol), en 100 mL de agua.
b) diluir 10.0 mL de la disolución en *a)* en 100 mL.
c) diluir 10.0 mL de la disolución en *b)* en 1.00 L.

***14.29** Calcule el pH de la disolución que resulta cuando 20.00 mL de ácido fórmico 0.1750 M son
a) diluidos a 45.0 mL con agua destilada.
b) mezclados con 25.0 mL de una disolución de NaOH 0.140 M.
c) mezclados con 25.0 mL de una disolución de NaOH 0.200 M.
d) mezclados con 25.0 mL de una disolución 0.200 de formiato de sodio 0.200 M.

14.30 Calcule el pH de la disolución que resulta cuando 40.0 mL de NH_3 0.1250 M son
a) diluidos en 100.0 mL de agua destilada.
b) mezclados con 20.0 mL de una disolución de HCl 0.250 M.
c) mezclados con 20.0 mL de una disolución de HCl 0.300 M.
d) mezclados con 20.0 mL de una disolución de NH_4Cl 0.200 M.
e) mezclados con 20.0 mL de una disolución de HCl 0.100 M.

***14.31** Una disolución es NH_4Cl 0.0500 M y NH_3 0.0300 M. Calcule su concentración de OH^- y su pH
a) ignorando las actividades.
b) considerando las actividades.

14.32 ¿Cuál es el pH de una disolución
a) preparada al disolver 7.85 g de ácido láctico (90.08 g/mol) y 10.09 g de lactato de sodio (112.06 g/mol) en agua y diluir a 1.00 L?
b) ácido acético 0.0630 M y acetato de sodio 0.0210 M?
c) preparada al disolver 3.00 g de ácido salicílico, $C_6H_4(OH)COOH$ (138.12 g/mol), en 50.0 mL de NaOH 0.1130 M y diluir a 500.0 mL?
d) ácido pícrico 0.0100 M y picrato de sodio 0.100 M?

***14.33** ¿Cuál es el pH de una disolución
a) preparada al disolver 3.30 g de $(NH_4)_2SO_4$ en agua, añadir 125.0 mL de NaOH 0.1011 M y diluir a 500.0 mL?
b) piperidina 0.120 M y sal de cloruro 0.010 M?
c) etilamina 0.050 M y sal de cloruro 0.167 M?
d) preparada al disolver 2.32 g de anilina (93.13 g/mol) en 100 mL de HCl 0.0200 M y diluir a 250.0 mL?

14.34 Calcule el cambio en el pH que ocurre en cada una de las disoluciones enlistadas a continuación como resultado de una dilución de diez veces con agua. Redondee los valores calculados para el pH a tres cifras a la derecha del punto decimal.
**a)* H_2O.
b) HCl 0.0500 M.
**c)* NaOH 0.0500 M.
d) CH_3COOH 0.0500 M.
**e)* CH_3COONa 0.0500 M.
f) CH_3COOH 0.0500 M + CH_3COONa 0.0500 M.
**g)* CH_3COOH 0.500 M + CH_3COONa 0.500 M.

***14.35** Calcule el cambio en el pH que ocurre cuando se añade 1.00 mmol de un ácido fuerte a 100 mL de las disoluciones enlistadas en el problema 14.34.

14.36 Calcule el cambio en el pH que ocurre cuando 1.00 mmol de una base fuerte que es añadida a 100 mL de las disoluciones enlistadas en el problema 14.34. Calcule los valores hasta tres cifras decimales.

14.37 Calcule el cambio en pH, hasta tres cifras decimales, que ocurre cuando se añaden 0.50 mmol de un ácido fuerte a 100 mL de
a) ácido láctico 0.0200 M + lactato de sodio 0.0800 M.
**b)* ácido láctico 0.0800 M + lactato de sodio 0.0200 M.
c) ácido láctico 0.0500 M + lactato de sodio 0.0500 M.

14.38 Una alícuota de 50.00 mL de NaOH 0.1000 M es titulada con HCl 0.1000 M. Calcule el pH de la disolución después de la adición de 0.00, 10.00, 25.00, 40.00, 45.00, 49.00, 50.00, 51.00, 55.00 y 60.00 mL de ácido y prepare una curva de valoración a partir de los datos.

***14.39** En una valoración de 50.00 mL de ácido fórmico 0.05000 M con KOH 0.1000 M, el error de valoración

debe ser menor que 0.05 mL. ¿Qué indicador puede seleccionarse para alcanzar esa meta?

14.40 En una valoración de 50.00 mL de etilamina 0.1000 M con $HClO_4$ 0.1000 M, el error de valoración no debe ser mayor que 0.05 mL. ¿Qué indicador puede seleccionarse para alcanzar esa meta?

14.41 Calcule el pH después de la adición de 0.00, 5.00, 15.00, 25.00, 40.00, 45.00, 49.00, 50.00, 51.00, 55.00 y 60.00 mL de NaOH 0.1000 M en la valoración de 50.00 mL de

*a) HNO_2 0.1000 M.
b) cloruro de piridinio 0.1000 M.
*c) ácido láctico 0.1000 M.

14.42 Calcule el pH después de la adición de 0.00, 5.00, 15.00, 25.00, 40.00, 45.00, 49.00, 50.00, 51.00, 55.00 y 60.00 mL de HCl 0.1000 M en la valoración de 50.00 mL de

a) amoniaco 0.1000 M.
b) hidracina 0.1000 M.
c) cianuro de sodio 0.1000 M.

14.43 Calcule el pH después de la adición de 0.00, 5.00, 15.00, 25.00, 40.00, 49.00, 50.00, 51.00, 55.00 y 60.00 mL de reactivo en la valoración de 50.0 mL de

*a) ácido cloroacético 0.01000 M con NaOH 0.01000 M.
b) cloruro de anilinio 0.1000 M con NaOH 0.1000 M.
*c) ácido hipocloroso 0.1000 M con NaOH 0.1000 M.
d) hidroxilamina 0.1000 M con HCl 0.1000 M. Grafique las curvas de valoración a partir de los datos.

14.44 Calcule α_0 y α_1 para

*a) ácido acético en una disolución con pH de 5.320.
b) ácido pícrico en una disolución con un pH de 1.250.
*c) ácido hipocloroso en una disolución con un pH de 7.00.
d) hidroxilamina ácida en una disolución con un pH de 5.12.
*e) piperidina en una disolución con un pH de 10.08.

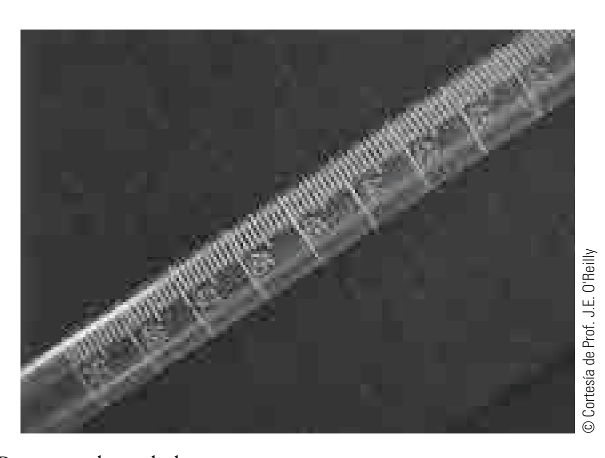
***14.45** Calcule la concentración de equilibrio del metil amonio en una disolución que tiene una concentración molar analítica CH_3NH_2 de 0.120 y un pH de 11.471.

14.46 Calcule la concentración de HCOOH no disociado en una disolución de ácido fórmico con una concentración analítica del mismo de 0.0850 y un pH de 3.200.

14.47 Complete la siguiente tabla con los datos que faltan.

Ácido	Concentración molar analítica, c_T ($c_T = c_{HA} + c_{A^-}$)	pH	[HA]	$[A^-]$	α_0	α_1
*Láctico	0.120	____	____	____	0.640	____
Yódico	0.200	____	____	____	____	0.765
*Butanoico	____	5.00	0.644	____	____	____
Hipocloroso	0.280	7.00	____	____	____	____
Nitroso	____	____	____	0.105	0.413	0.587
Cianhídrico	____	____	0.145	0.221	____	____
*Sulfámico	0.250	1.20	____	____	____	____

14.48 Desafío: Esta fotografía muestra una bureta que tiene por lo menos dos defectos en la escala que se produjeron durante su fabricación.



© Cortesía de Prof. J.E. O'Reilly

Bureta mal rotulada.

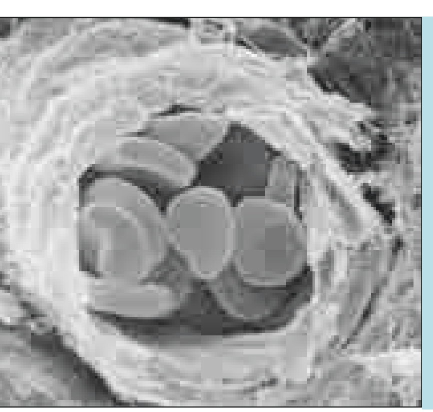
Responda las siguientes preguntas sobre la bureta, su origen y su uso.

a) ¿Bajo qué condiciones se puede utilizar la bureta?
b) Suponiendo que el usuario no notara los defectos en la bureta, ¿qué tipo de error ocurriría si el nivel del líquido estuviera entre la segunda marca de 43 mL y la marca de 48 mL?
c) Suponga que la lectura inicial en una valoración es 0.00 mL (muy improbable) y calcule el error relativo en el volumen si la lectura final es 43.00 (marca superior). ¿Cuál es el error relativo si la misma lectura se realiza sobre la marca inferior? Haga el mismo cálculo para una lectura final realizada en la marca de 48.00 mL. ¿Qué demuestran estos cálculos sobre el tipo de error causado por el defecto en la bureta?
d) Haga una especulación sobre la época de la bureta. ¿Cómo cree que se hicieron las marcas en el vidrio? ¿Es probable que el mismo tipo de defecto aparezca en una bureta manufacturada actualmente? Explique las razones de su respuesta.
e) Generalmente suponemos que los instrumentos electrónicos modernos como los potenciómetros, las balanzas titulantes y los espectrofotómetros están libres de defectos de fabricación como el que se observa en la fotografía. ¿Cree que es válida esta suposición? Explique su respuesta.
f) Las buretas en los titulantes automáticos contienen un motor conectado a un émbolo impulsado por tornillo que dispensa el titulante en una forma similar a como una jeringa hipodérmica dispensa líquidos. La distancia de viaje del émbolo es proporcional al volumen de líquido dispensado. ¿Qué tipos de defectos de fabricante conducen a la inexactitud o imprecisión en el volumen dispensado por estos dispositivos?
g) ¿Qué pasos puede realizar para evitar errores de medición mientras utiliza instrumentos químicos modernos?



CAPÍTULO 15

Sistemas ácido/base complejos



© Profesores Pietro M. Motta y Silvia Correr/Photo Researchers Inc.

Los ácidos y las bases polifuncionales desempeñan una función muy importante en muchos sistemas químicos y biológicos. El cuerpo humano contiene complicados sistemas amortiguadores que funcionan dentro de las células y en los fluidos corporales como la sangre. Aquí se muestra una micrografía electrónica por barrido de glóbulos rojos pasando a través de una arteria. El sistema amortiguador de ácido carbónico y bicarbonato mantiene el pH de la sangre humana en un intervalo que va de 7.35 a 7.45:

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$$
$$H_2CO_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + HCO_3^-(ac)$$

En este capítulo se presentan los sistemas ácido-base polifuncionales, incluyendo las disoluciones amortiguadoras. También se describen cálculos de pH y curvas de valoración (o de titulación).

En este capítulo se describen los métodos para tratar con sistemas ácido/base complejos y se incluyen los cálculos de curvas de valoración (o titulación). Los sistemas complejos se definen como aquellas disoluciones formadas por 1) dos ácidos o dos bases de diferentes fuerzas, 2) un ácido o una base que tiene dos o más grupos funcionales ácidos o básicos o 3) una sustancia anfótera, la cual es capaz de actuar como base o como ácido. Cuando hay más de un equilibrio químico, se requieren reacciones químicas y ecuaciones algebraicas para describir las características de cualquiera de estos sistemas.

15A MEZCLAS DE ÁCIDOS FUERTES Y DÉBILES O DE BASES FUERTES Y DÉBILES

Cada uno de los componentes en una mezcla que contiene un ácido fuerte y un ácido débil (o una base fuerte y una base débil) se puede determinar si se considera que las concentraciones de los dos están en el mismo orden de magnitud y que la constante de disociación para el ácido o la base débiles es menor que 10^{-4}. Para demostrar que esta premisa es cierta, en el ejemplo 15.1 se muestra cómo se puede elaborar una curva de valoración para una disolución (o solución) que contiene cantidades aproximadamente iguales de HCl y HA, donde HA es un ácido débil con una constante de disociación de 10^{-4}.

EJEMPLO 15.1

Calcule el pH de una mezcla que contiene ácido clorhídrico 0.01200 M y ácido débil HA 0.0800 M ($K_a = 1.00 \times 10^{-4}$) durante su valoración con KOH 0.1000 M. Calcule los resultados para adiciones de cada uno de los siguientes volúmenes de base: *a)* 0.00 mL y *b)* 5.00 mL.

Solución

a) **0.00 mL de KOH**

La concentración molar del ion hidronio en esta mezcla es igual a la concentración del HCl más la concentración de los iones hidronio que provienen de la disociación del HA y del H_2O. Sin embargo, en presencia de los dos ácidos, podemos estar seguros de que la concentración de iones hidronio provenientes de la disociación del agua es extremadamente pequeña. Por lo tanto, solo se necesita tomar en cuenta las otras dos fuentes de protones. Por lo tanto, se puede escribir:

$$[H_3O^+] = c^0_{HCl} + [A^-] = 0.1200 + [A^-]$$

Note que $[A^-]$ es igual a la concentración de iones hidronio provenientes de la disociación de HA.

Ahora suponga que la presencia de un ácido fuerte reprime la disociación de HA de tal manera que $[A^-] \ll 0.1200$ M; entonces:

$$[H_3O^+] \approx 0.1200 \text{ M, y el pH es } 0.92$$

Para verificar este supuesto, el valor provisional de $[H_3O^+]$ se sustituye en la expresión de la constante de disociación para HA. Cuando se reordena esta expresión, se obtiene:

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{1.00 \times 10^{-4}}{0.1200} = 8.33 \times 10^{-4}$$

Esta expresión se puede reordenar como:

$$[HA] = [A^-]/(8.33 \times 10^{-4})$$

A partir de la concentración del ácido débil, se puede escribir la expresión de balance de masa:

$$c^0_{HA} = [HA] + [A^-] = 0.0800 \text{ M}$$

Sustituyendo el valor de [HA] de la ecuación previa se obtiene:

$$[A^-]/(8.33 \times 10^{-4}) + [A^-] \approx (1.20 \times 10^3)\,[A^-] = 0.0800 \text{ M}$$

$$[A^-] = 6.7 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Se puede observar que $[A^-]$ es de hecho mucho más pequeña que 0.1200 M, como se supuso en un principio.

b) **5.00 mL de KOH**

$$c_{HCl} = \frac{25.00 \times 0.1200 - 5.00 \times 0.100}{25.00 + 5.00} = 0.0833 \text{ M}$$

y se puede escribir:

$$[H_3O^+] = 0.0833 + [A^-] \approx 0.0833 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 1.08$$

(continúa)

Para determinar si el supuesto es válido aún, se calcula $[A^-]$ como se hizo en el inciso *a*, sabiendo que la concentración de HA es ahora $0.0800 \times 25.00/30.00 = 0.0667$, lo que produce el resultado:

$$[A^-] = 8.0 \times 10^{-5}\ M$$

el cual todavía es más pequeño que 0.0833 M.

El ejemplo 15.1 demuestra que el ácido clorhídrico suprime la disociación de un ácido débil en las etapas tempranas de la valoración, a tal grado que se puede suponer que $[A^-] \ll c_{HCl}$ y $[H_3O^+] = c_{HCl}$. En otras palabras, la concentración del ion hidronio es simplemente la concentración molar del ácido fuerte.

Se puede mostrar que la aproximación utilizada en el ejemplo 15.1 aplica únicamente hasta que la mayoría del ácido clorhídrico ha sido neutralizado por el titulante. Por lo tanto, la curva en las etapas tempranas de la valoración *es idéntica a la curva que produce una disolución de ácido fuerte 0.1200 M por sí misma.* Sin embargo, como se muestra en el ejemplo 15.2, la presencia de HA debe tomarse en cuenta a medida que se alcanza el primer punto final de la valoración.

EJEMPLO 15.2

Calcule el pH de la disolución que resulta después de añadir 29.00 mL de NaOH 0.1000 M a 25 mL de la disolución descrita en el ejemplo 15.1.

Solución

En este caso,

$$c_{HCl} = \frac{25.00 \times 0.1200 - 29.00 \times 0.1000}{25.00 + 29.00} = 1.85 \times 10^{-3}\ M$$

$$c_{HA} = \frac{25.00 \times 0.0800}{54.00} = 3.70 \times 10^{-2}\ M$$

Como en el ejemplo anterior, un resultado provisional basado en el supuesto de que $[H_3O^+] = 1.85 \times 10^{-3}$ M se obtiene un valor para $[A^-]$ de 1.90×10^{-3} M. Se puede observar que $[A^-]$ ya no es mucho más pequeño que $[H_3O^+]$, por lo que se debe escribir:

$$[H_3O^+] = c_{HCl} + [A^-] = 1.85 \times 10^{-3} + [A^-] \quad (15.1)$$

Además, de las consideraciones de balance de masa se sabe que:

$$[HA] + [A^-] = c_{HA} = 3.70 \times 10^{-2} \quad (15.2)$$

Se reordena la expresión de la constante de disociación de un ácido para HA y se obtiene:

$$[HA] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{1.00 \times 10^{-4}}$$

Al sustituir esta expresión en la ecuación 15.2, se obtiene:

$$\frac{[H_3O^+][A^-]}{1.00 \times 10^{-4}} + [A^-] = 3.70 \times 10^{-2}$$

$$[A^-] = \frac{3.70 \times 10^{-6}}{[H_3O^+] + 1.00 \times 10^{-4}}$$

Al sustituir $[A^-]$ y c_{HCl} en la ecuación 15.1, se obtiene:

$$[H_3O^+] = 1.85 \times 10^{-3} + \frac{3.70 \times 10^{-6}}{[H_3O^+] + 1.00 \times 10^{-4}}$$

Al desarrollar la multiplicación para eliminar el denominador y al agrupar los términos se obtiene:

$$[H_3O^+]^2 - (1.75 \times 10^{-3})[H_3O^+] - 3.885 \times 10^{-6} = 0$$

Y al resolver la ecuación cuadrática se obtiene:

$$[H_3O^+] = 3.03 \times 10^{-3}\ M$$

$$pH = 2.52$$

Note que la contribución del HCl (1.85×10^{-3} M) y la contribución del HA (3.03×10^{-3} M $- 1.85 \times 10^{-3}$ M) a la concentración del ion hidronio son de magnitud comparable. Por lo tanto, no podemos suponer lo mismo que en el ejemplo 15.1.

Cuando la cantidad de base que se añade es equivalente a la cantidad de ácido clorhídrico que estaba presente originalmente, la disolución es idéntica en todos los aspectos a una preparada al disolver cantidades apropiadas del ácido débil y cloruro de sodio en un volumen adecuado de agua. No obstante, el cloruro de sodio no tiene ningún efecto en el pH (sin tomar en cuenta el aumento en la fuerza iónica); por lo tanto, el resto de la curva de valoración es idéntica para una disolución diluida de HA.

La forma de la curva para una mezcla de ácidos fuertes y débiles y, por lo tanto, la información que se puede obtener de ella depende en gran medida de la fuerza del ácido débil. La **figura 15.1** ilustra los cambios de pH que ocurren durante la valoración de mezclas que contienen ácido clorhídrico y varios ácidos débiles con constantes de disociación distintas. Note que el aumento en el pH al llegar al primer punto de equivalencia es pequeño, o en esencia inexistente, cuando el ácido débil tiene una constante de disociación relativamente grande (curvas A y B). Para las valoraciones como esta, solo se puede determinar con exactitud el número de milimoles de ácido débil y ácido fuerte. Por el contrario, cuando el ácido débil tiene una constante de disociación muy pequeña, solo se puede determinar el contenido de ácido fuerte. Para ácidos débiles de fuerza intermedia (K_a menor que 10^{-4}, pero mayor que 10^{-8}), generalmente hay dos puntos finales útiles.

La composición de una mezcla formada por un ácido fuerte y un ácido débil se puede determinar por medio de una valoración con indicadores adecuados cuando el ácido débil tiene una constante de disociación de entre 10^{-4} y 10^{-8} y las concentraciones de los dos ácidos se encuentran en el mismo orden de magnitud.

También es posible determinar la cantidad de cada componente en una mezcla que contiene una base fuerte y una base débil, tomando en cuenta las limitantes mencionadas antes para el sistema ácido fuerte/ácido débil. La construcción de curvas de valoración para mezclas de bases es análoga a la de mezclas de ácidos.

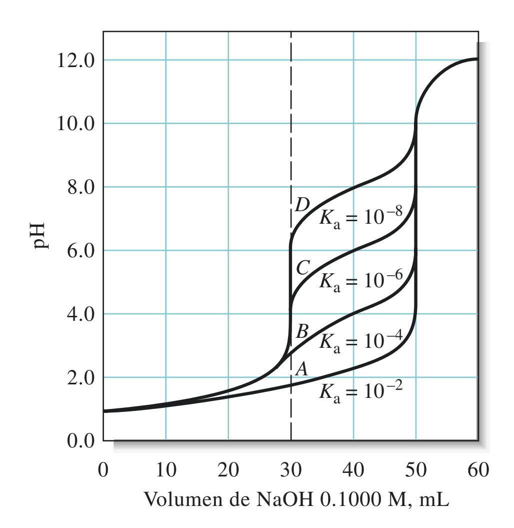


Figura 15.1 Curvas para la valoración de mezclas de ácido fuerte/ácido débil con NaOH 0.1000 M. Cada curva de valoración es para 25.00 mL de una disolución que contiene HCl 0.1200 M y ácido débil HA 0.0800 M.

15B ÁCIDOS Y BASES POLIFUNCIONALES

Hay muchas especies químicas de interés para la química analítica que tienen dos o más grupos funcionales ácidos o básicos. Se dice que estas especies químicas exhiben comportamientos ácidos o básicos polifuncionales. Generalmente, con un ácido polifuncional como el ácido fosfórico (H_3PO_4), las constantes de disociación de las especies químicas protonadas (H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}) difieren lo suficiente de tal manera que exhiben múltiples puntos finales durante una valoración por neutralización.

15B.1 El sistema de ácido fosfórico

El ácido fosfórico es un típico ácido polifuncional. En disolución acuosa pasa por las tres reacciones de disociación siguientes:

A lo largo de este capítulo se utilizan K_{a1}, K_{a2} para representar la primera y la segunda constantes de disociación de los ácidos, y K_{b1}, K_{b2} para representar las constantes sucesivas de las bases.

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+ \qquad K_{a1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.11 \times 10^{-3}$$

Generalmente, $K_{a1} > K_{a2}$ por un factor de 10^4 a 10^5 debido a las fuerzas electrostáticas. Esto significa que la primera disociación involucra la separación de un solo ion hidronio con carga positiva de un anión con una sola carga. En el segundo paso, el ion hidronio debe ser separado de un anión con dos cargas, un proceso que requiere una cantidad mayor de energía.

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+ \qquad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6.32 \times 10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+ \qquad K_{a3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4.5 \times 10^{-13}$$

Cuando se suman dos equilibrios químicos adyacentes, se multiplican las dos constantes de equilibrio para obtener la constante de equilibrio químico para la reacción total resultante. Por lo tanto, para los dos primeros equilibrios químicos de disociación para el H_3PO_4 se escribe:

Una segunda razón para que $K_{a1} > K_{a2}$ es de tipo estadístico. En el primer paso, se puede remover un protón de más locaciones que en el segundo y tercer pasos.

$$H_3PO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + 2H_3O^+ \qquad K_{a1}K_{a2} = \frac{[H_3O^+]^2[HPO_4^{2-}]}{[H_3PO_4]}$$

$$= 7.11 \times 10^{-3} \times 6.32 \times 10^{-8} = 4.49 \times 10^{-10}$$

De manera similar, para la reacción

$$H_3PO_4 + 3H_2O \rightleftharpoons 3H_3O^+ + PO_4^{3-}$$

se puede escribir

$$K_{a1}K_{a2}K_{a3} = \frac{[H_3O^+]^3[PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]}$$

$$= 7.11 \times 10^{-3} \times 6.32 \times 10^{-8} \times 4.5 \times 10^{-13} = 2.0 \times 10^{-22}$$

15B.2 El Sistema de dióxido de carbono/ácido carbónico

Cuando el dióxido de carbono se disuelve en agua, un sistema ácido dibásico se forma por las siguientes reacciones:

$$CO_2(ac) + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \qquad K_{hid} = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2(ac)]} = 2.8 \times 10^{-3} \qquad (15.3)$$

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$$

$$K_1 = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 1.5 \times 10^{-4} \quad (15.4)$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.69 \times 10^{-11} \quad (15.5)$$

La primera reacción describe la hidratación del CO_2 acuoso para formar ácido carbónico. Note que la magnitud de K_{hid} indica que la concentración de $CO_2(ac)$ es mucho más grande que la concentración de H_2CO_3 (esto es, $[H_2CO_3]$ es únicamente el 0.3% de $[CO_2(ac)]$). Por lo tanto, una manera más útil de discutir la acidez de las disoluciones de dióxido de carbono es combinar las ecuaciones 15.3 y 15.4 para obtener:

$$CO_2(ac) + 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^- \quad K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[CO_2(ac)]} \quad (15.6)$$

$$= 2.8 \times 10^{-3} \times 1.5 \times 10^{-4}$$

$$= 4.2 \times 10^{-7}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-} \quad K_{a2} = 4.69 \times 10^{-11} \quad (15.7)$$

EJEMPLO 15.3

Calcule el pH de una disolución de CO_2 0.02500 M.

Solución

La expresión de balance de masa para las especies químicas que contienen CO_2 es:

$$c^0_{CO_2} = 0.02500 = [CO_2(ac)] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

La magnitud tan pequeña de K_{hid}, K_1 y K_2 (véanse las ecuaciones 15.3, 15.4 y 15.5) sugiere que:

$$([H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]) << [CO_2(ac)]$$

y se puede escribir

$$[CO_2(ac)] \approx c^0_{CO_2} = 0.02500 \text{ M}$$

La ecuación de balance de carga es

$$[H_3O^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$$

Si se supone que

$$2[CO_3^{2-}] + [OH^-] << [HCO_3^-]$$

Por lo tanto,

$$[H_3O^+] \approx [HCO_3^-]$$

(continúa)

Sustituyendo estas aproximaciones en la ecuación 15.6, se obtiene:

$$\frac{[H_3O^+]^2}{0.02500} = K_{a1} = 4.2 \times 10^{-7}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{0.02500 \times 4.2 \times 10^{-7}} = 1.02 \times 10^{-4}\ M$$

$$pH = -\log(1.02 \times 10^{-4}) = 3.99$$

Calculando los valores para $[H_2CO_3]$, $[CO_3^{2-}]$ y $[OH^-]$ se demuestra que los supuestos fueron válidos.

Desafío: Escriba un número de ecuaciones suficiente para hacer posible el cálculo de concentraciones de todas las especies químicas en una disolución que contiene concentraciones molares analíticas conocidas de Na_2CO_3 y $NaHCO_3$.

El pH de sistemas polifuncionales, como el sistema de ácido fosfórico o el de carbonato de sodio, se puede calcular de manera rigurosa utilizando el método sistemático empleado para resolver los problemas de equilibrios químicos múltiples descritos en el capítulo 11. Resolver de manera manual todas las ecuaciones simultáneas que están involucradas en este método puede ser difícil y consumir mucho tiempo; sin embargo, una computadora puede simplificar de manera drástica el trabajo.[1] En muchos casos, se pueden simplificar los supuestos cuando las constantes de equilibrio químico sucesivas para el ácido (o base) difieren por un factor de 10^3 o más. Estos supuestos pueden hacer posible que se calculen datos de pH para curvas de valoración utilizando las técnicas discutidas en capítulos anteriores.

15C DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS QUE INVOLUCRAN ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

Se pueden preparar dos sistemas amortiguadores a partir de un ácido dibásico débil y sus sales. El primero consiste en ácido libre H_2A y su base conjugada NaHA, y el segundo hace uso del ácido NaHA y de su base conjugada Na_2A. El pH del sistema NaHA/Na_2A es más alto que el del sistema H_2A/NaHA debido a que la constante de disociación de un ácido para HA^- siempre es menor que para H_2A.

Se pueden escribir suficientes ecuaciones independientes que permitan hacer cálculos rigurosos de la concentración del ion hidronio para cualesquiera de estos sistemas. Sin embargo, de manera ordinaria se pueden simplificar los cálculos suponiendo que solo uno de los equilibrios químicos es importante para determinar la concentración de ion hidronio en la disolución. Por lo tanto, para una disolución amortiguadora preparada con H_2A y NaHA, se puede despreciar la disociación de HA^- para producir A^{2-} de tal manera que los cálculos se basen únicamente en la primera disociación. Con esta simplificación, la concentración de ion hidronio se calcula con el método descrito en la sección 9C.1 para una disolución amortiguadora sencilla. Como se mostró en el ejemplo 15.4, la validez del supuesto se puede verificar calculando una concentración aproximada de A^{2-} y comparando este valor con el de las concentraciones de H_2A y HA^-.

[1] Véase S. R. Crouch y F. J. Holler, *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry,* 2a. ed., cap. 6. Belmont, CA: Brooks/Cole, 2014.

EJEMPLO 15.4

Calcule la concentración de ion hidronio para una disolución amortiguadora que contiene ácido fosfórico 2.00 M y dihidrógeno fosfato de potasio 1.50 M.

Solución

El equilibrio químico principal en esta disolución es la disociación de H_3PO_4.

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^- \qquad K_{a1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.11 \times 10^{-3}$$

Se supone que la disociación de $H_2PO_4^-$ puede despreciarse; esto es, $[HPO_4^{2-}]$ y $[PO_4^{3-}] \ll [H_2PO_4^-]$ y $[H_3PO_4]$. Por lo tanto,

$$[H_3PO_4] \approx c^0_{H_3PO_4} = 2.00 \text{ M}$$

$$[H_2PO_4^-] \approx c^0_{KH_2PO_4} = 1.50 \text{ M}$$

$$[H_3O^+] = \frac{7.11 \times 10^{-3} \times 2.00}{1.50} = 9.49 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Se usa entonces la expresión de la constante de equilibrio químico para K_{a2} para ver si nuestro supuesto fue válido.

$$K_{a2} = 6.34 \times 10^{-8} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{9.48 \times 10^{-3}[HPO_4^{2-}]}{1.50}$$

Al resolver esta ecuación, se obtiene

$$[HPO_4^{2-}] = 1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Dado que esta concentración es mucho más pequeña que las concentraciones de las especies químicas mayores, H_3PO_4 y $H_2PO_4^-$, el supuesto es válido. Note que $[PO_4^{3-}]$ es aún más pequeño que $[HPO_4^{2-}]$.

Para una disolución amortiguadora preparada con NaHA y NA_2A, la segunda disociación predomina generalmente, y el equilibrio químico

$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-$$

se puede despreciar. La concentración de H_2A es insignificante en comparación con las concentraciones de HA^- o A^{2-}. La concentración del ion hidronio se puede entonces calcular a partir de la segunda constante de disociación por las técnicas empleadas para una disolución amortiguadora simple. Para probar este supuesto, se compara una estimación de la concentración de H_2A con las concentraciones de HA^- y A^{2-}, como se muestra en el ejemplo 15.5.

EJEMPLO 15.5

Calcule la concentración de ion hidronio en una disolución amortiguadora que contiene ftalato ácido de potasio o hidrógeno ftalato de potasio (KHP) 0.0500 M y ftalato de potasio (K_2P) 0.150 M.

$$HP^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + P^{2-} \qquad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][P^{2-}]}{[HP^-]} = 3.91 \times 10^{-6}$$

Solución

Se supondrá que la concentración de H_2P es despreciable en esta disolución.
Por lo tanto,

$$[HP^-] \approx c^0_{KHP} = 0.0500 \text{ M}$$

$$[P^{2-}] \approx c_{K_2P} = 0.150 \text{ M}$$

$$[H_3O^+] = \frac{3.91 \times 10^{-6} \times 0.0500}{0.150} = 1.30 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Para verificar el primer supuesto, se calcula un valor aproximado de $[H_2P]$ sustituyendo los valores numéricos para $[H_3O^+]$ y $[HP^-]$ en la expresión de K_{a1}.

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HP^-]}{[H_2P]} = 1.12 \times 10^{-3} = \frac{(1.30 \times 10^{-6})(0.0500)}{[H_2P]}$$

$$[H_2P] = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Dado que $[H_2P] \ll [HP]$ y $[P^{2-}]$, el supuesto de que la reacción de HP^- para formar OH^- es despreciable se justifica.

En todas, salvo algunas situaciones, el supuesto de que hay un solo equilibrio químico principal, como se presenta en los ejemplos 15.4 y 15.5, proporciona una estimación satisfactoria del pH de una disolución amortiguadora preparada con ácidos polibásicos. Sin embargo, algunos errores pueden ocurrir cuando la concentración del ácido o de la sal es muy baja o cuando las dos constantes de disociación son numéricamente cercanas. En estos casos deben llevarse a cabo cálculos más rigurosos.

15D CÁLCULO DEL pH DE DISOLUCIONES DE NaHA

No se ha considerado aún la manera de calcular el pH de disoluciones de sales que tienen propiedades tanto ácidas como básicas; esto es, sales que son anfóteras. Dichas sales se forman durante las valoraciones por neutralización de ácidos y bases polifuncionales. Por ejemplo, cuando se añade 1 mol de NaOH a una disolución que contiene 1 mol del ácido H_2A, se forma 1 mol de NaHA. El pH de esta disolución se determina por medio de dos equilibrios químicos que se establecen entre HA^- y el agua:

$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons A^{2-} + H_3O^+$$

y

$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-$$

Si la primera reacción predomina, la disolución será ácida. Si la segunda predomina, la disolución será básica. Las magnitudes relativas de las constantes de equilibrio químico para estos procesos determinan si la disolución de NaHA es ácida o básica.

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \tag{15.8}$$

$$K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]} \tag{15.9}$$

donde K_{a1} y K_{a2} son las constantes de disociación de un ácido para H_2A y K_{b2} es la constante de disociación de una base para HA^-. Si K_{b2} es mayor que K_{a2}, la disolución es básica; es ácida si K_{a2} es mayor que K_{b2}.

Para derivar una expresión para la concentración del ion hidronio de una disolución de HA^-, se usa el método sistemático descrito en la sección 11A. Primero se escribe la expresión de balance de masa:

$$c_{NaHA} = [HA^-] + [H_2A] + [A^{2-}] \tag{15.10}$$

La ecuación de balance es

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$$

Dado que la concentración del ion sodio es igual a la concentración molar analítica del NaHA, la última ecuación puede reescribirse como:

$$c_{NaHA} + [H_3O^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] \tag{15.11}$$

Ahora se tienen cuatro ecuaciones algebraicas (las ecuaciones 15.10 y 15.11 y las dos expresiones de la constante de disociación distintas para H_2A) y se necesita una expresión adicional para resolver para las cinco incógnitas. La constante del producto iónico del agua sirve para este propósito:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

Resolver manualmente y de manera rigurosa estas cinco ecuaciones con cinco incógnitas es difícil; sin embargo, se pueden utilizar métodos computarizados para hacer la tarea mucho más simple que antes.[2] No obstante, una aproximación razonable, aplicable a las disoluciones de muchas sales ácidas, se puede utilizar para simplificar el problema. Primero se resta la ecuación de balance de masa de la ecuación de balance de carga:

$$c_{NaHA} + [H_3O^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] \quad \text{balance de carga}$$

$$c_{NaHA} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad \text{balance de masa}$$

$$[H_3O^+] = [A^{2-}] + [OH^-] - [H_2A] \tag{15.12}$$

[2] Véase S. R. Crouch y F. J. Holler, *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry,* 2a. ed., cap. 6. Belmont, CA: Brooks/Cole, 2014.

Entonces se reordenan las expresiones de la constante de disociación de un ácido para H_2A y HA^- para obtener

$$[H_2A] = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{K_{a1}}$$

$$[A^{2-}] = \frac{K_{a2}[HA^-]}{[H_3O^+]}$$

Se sustituyen estas expresiones y la expresión para la K_w en la ecuación 15.12 para obtener:

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a2}[HA^-]}{[H_3O^+]} + \frac{K_w}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+][HA^-]}{K_{a1}}$$

Al multiplicar toda la ecuación por $[H_3O^+]$, se obtiene

$$[H_3O^+]^2 = K_{a2}[HA^-] + K_w - \frac{[H_3O^+]^2[HA^-]}{K_{a1}}$$

Se simplifica la ecuación para obtener

$$[H_3O^+]^2\left(\frac{[HA^-]}{K_{a1}} + 1\right) = K_{a2}[HA^-] + K_w$$

Esta ecuación se reordena en

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}[HA^-] + K_w}{1 + [HA^-]/K_{a1}}} \tag{15.13}$$

Bajo muchas circunstancias, se puede hacer la aproximación

$$[HA^-] \approx c_{NaHA} \tag{15.14}$$

Sustituyendo esta relación en la ecuación 15.13, se obtiene

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}c_{NaHA} + K_w}{1 + c_{NaHA}/K_{a1}}} \tag{15.15}$$

La aproximación que se muestra en la ecuación 15.14 requiere que $[HA^-]$ sea mucho más grande que cualquiera de las otras concentraciones del equilibrio químico en las ecuaciones 15.10 y 15.11. Este supuesto no es válido para disoluciones muy diluidas de NaHA o en situaciones en las que K_{a2} o K_w/K_{a1} es relativamente grande.

A menudo la relación c_{NaHA}/K_{a1} es mucho mayor que la unidad en el denominador de la ecuación 15.15, y $K_{a2}c_{NaHA}$ es considerablemente mayor que la K_w en el numerador. En este caso, la ecuación 15.15 se simplifica a

Siempre compruebe los supuestos que son inherentes a la ecuación 15.16.

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} \tag{15.16}$$

Note que la ecuación 15.16 no contiene c_{NaHA}, lo que implica que el pH de las disoluciones de este tipo permanece constante a lo largo de un intervalo considerable de concentraciones para las cuales los supuestos son válidos.

EJEMPLO 15.6

Calcule la concentración del ion hidronio para una disolución de Na_2HPO_4 1.00 × 10^{-3} M.

Solución

Las constantes de disociación pertinentes son K_{a2} y K_{a3}, las cuales contienen $[HPO_4^{2-}]$. Sus valores son $K_{a2} = 6.32 \times 10^{-8}$ y $K_{a3} = 4.5 \times 10^{-13}$. En el caso de una disolución de Na_2HPO_4, la ecuación 15.15 se puede escribir como:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a3}c_{NaHA} + K_w}{1 + c_{NaHA}/K_{a2}}}$$

Note que se ha utilizado K_{a3} en lugar de K_{a2} en la ecuación 15.15 y K_{a2} en lugar de K_{a1} dado que estas son las constantes de disociación apropiadas cuando Na_2HPO_4 es la sal.

Si se considera de nuevo el supuesto que llevó a la ecuación 15.16, se puede observar que el término $c_{NaHA}/K_{a2} = (1.0 \times 10^{-3})/(6.32 \times 10^{-8})$ es mucho más grande que 1, de modo que el denominador se puede simplificar. En el numerador, sin embargo, $K_{a3}c_{NaHA} = 4.5 \times 10^{-13} \times 1.00 \times 10^{-3}$ es comparable con K_w, de manera que no se puede simplificar el numerador. Por lo tanto, se utiliza una versión parcialmente simplificada de la ecuación 15.15:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a3}c_{NaHA} + K_w}{c_{NaHA}/K_{a2}}}$$

$$= \sqrt{\frac{(4.5 \times 10^{-13})(1.00 \times 10^{-3}) + 1.00 \times 10^{-14}}{(1.00 \times 10^{-3})/(6.32 \times 10^{-8})}} = 8.1 \times 10^{-10} \text{ M}$$

La ecuación 15.15 da un error de 1.7×10^{-10} M, el cual está dentro del error por un amplio margen.

EJEMPLO 15.7

Calcule la concentración del ion hidronio para una disolución de NaH_2PO_4 0.0100 M.

Solución

Las dos constantes de disociación importantes (aquellas que contienen $[H_2PO_4^{2-}]$ son $K_{a1} = 7.11 \times 10^{-3}$ y $K_{a2} = 6.32 \times 10^{-8}$). Una prueba muestra que el denominador de la ecuación 15.15 no se puede simplificar, pero que el numerador se reduce a $K_{a2}c_{NaH_2PO_4}$. Por lo tanto, la ecuación 15.15 se vuelve:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{(6.32 \times 10^{-8})(1.00 \times 10^{-2})}{1.00 + (1.00 \times 10^{-2})/(7.11 \times 10^{-3})}} = 1.62 \times 10^{-5} \text{ M}$$

EJEMPLO 15.8

Calcule la concentración del ion hidronio en una disolución de $NaHCO_3$ 0.0100 M.

Solución

Se supone, como se hizo anteriormente (página 353), que $[H_2CO_3] \ll [CO_2(ac)]$ y que el siguiente equilibrio químico describe el sistema:

$$CO_2(ac) + 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^- \qquad K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[CO_2(ac)]}$$

$$= 4.2 \times 10^{-7}$$

(continúa)

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-} \qquad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.69 \times 10^{-11}$$

Note que $c_{NaHA}/K_{a1} \gg 1$, por lo que el denominador en la ecuación 15.15 se puede simplificar. Además, $K_{a2}c_{NaHA}$ tiene un valor de 4.69×10^{-12}, el cual es sustancialmente mayor que K_w. Por lo tanto, la ecuación 15.16 es válida y

$$[H_3O^+] = \sqrt{4.2 \times 10^{-7} \times 4.69 \times 10^{-11}} = 4.4 \times 10^{-9}\ M$$

15E CURVAS DE VALORACIÓN PARA ÁCIDOS POLIFUNCIONALES

Los compuestos que tienen dos o más grupos funcionales ácidos producen múltiples puntos finales en una valoración cuando los grupos funcionales difieren lo suficiente en su fuerza como ácidos. Las técnicas computacionales descritas en el capítulo 14 permiten elaborar curvas de valoración teóricas razonablemente exactas para ácidos polipróticos si la relación K_{a1}/K_{a2} es mayor que 10^3. Si esta relación es más pequeña, el error se vuelve excesivo, en particular en la región del primer punto de equivalencia, por lo que se requiere un tratamiento más riguroso de las relaciones de equilibrio químico.

La **figura 15.2** muestra la curva de valoración para el ácido diprótico H_2A que tiene constantes de disociación de $K_{a1} = 1.00 \times 10^{-3}$ y $K_{a2} = 1.00 \times 10^{-7}$. Dado que la relación K_{a1}/K_{a2} es significativamente mayor que 10^3, se puede calcular esta curva (a excepción del primer punto de equivalencia) utilizando las técnicas desarrolladas en el capítulo 14 para ácidos monopróticos débiles sencillos. Por lo tanto, para calcular el pH original (punto *A*), se trata al sistema como si contuviera un solo ácido monoprótico con una constante de disociación de $K_{a1} = 1.00 \times 10^{-3}$. En la región *B*, se tiene el equivalente de una disolución amortiguadora sencilla que consiste en un ácido débil H_2A y su base conjugada NaHA. Esto es, si suponemos que la concentración de A^{2-} es despreciable con respecto

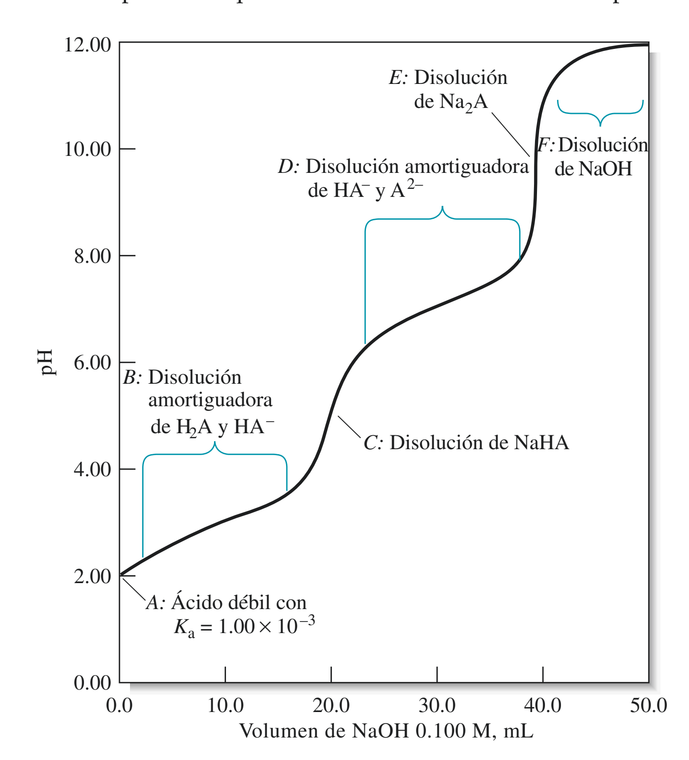
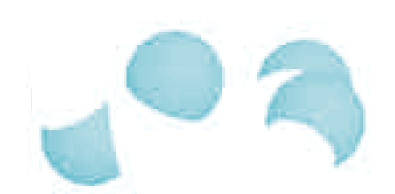


Figura 15.2 Valoración de 20.00 mL de H_2A 0.1000 M con NaOH 0.1000 M, $K_{a1} = 1.00 \times 10^{-3}$ y $K_{a2} = 1.00 \times 10^{-7}$. El método para el cálculo del pH se muestra para diferentes puntos y regiones de la curva de valoración.

a las otras dos especies químicas que contienen A y se usa la ecuación 9.29 (página 220) para encontrar $[H_3O^+]$. En el primer punto de equivalencia (punto *C*), se tiene una disolución de una sal ácida y se usa la ecuación 15.15 o alguna de sus simplificaciones para calcular la concentración del ion hidronio. En la región marcada como *D*, se tiene una segunda disolución amortiguadora que consiste en un ácido débil HA^- y su base conjugada Na_2A, y se calcula el pH utilizando la segunda constante de disociación, $K_{a2} = 1.00 \times 10^{-7}$. En el punto *E*, la disolución contiene la base conjugada de un ácido débil con una constante de disociación de 1.00×10^{-7}. Esto es, si se supone que la concentración de hidróxido en la disolución está determinada solo por la reacción de A^{2-} con agua para formar HA^- y OH^-. Finalmente, en la región marcada como *F*, se tiene un exceso de NaOH y se calcula la concentración de hidróxido a partir de la concentración molar de NaOH. El pH se calcula a partir de esta cantidad y del producto iónico del agua.

El ejemplo 15.9 ilustra un ejemplo más complicado: el de titular el ácido maleico diprótico (H_2M) con NaOH. Aunque la relación K_{a1}/K_{a2} es lo suficientemente grande para utilizar las técnicas recién descritas, el valor de K_{a1} es tan grande que algunas de las simplificaciones llevadas a cabo en discusiones previas no son válidas, en particular para las regiones previas y posteriores a los puntos de equivalencia.





Modelos moleculares del ácido maleico, o ácido (Z)-butenodioico (arriba), y del ácido fumárico, o ácido (E)-butenodioico (abajo). Estos isómeros geométricos exhiben grandes diferencias tanto en sus propiedades físicas como químicas. Dado que el isómero *cis* (ácido maleico) tiene ambos grupos carboxilo en el mismo lado de la molécula, el compuesto elimina agua para formar un anhídrido maleico cíclico, el cual es un precursor muy reactivo utilizado mucho en los plásticos, colorantes, farmacéuticos y agroquímicos. El ácido fumárico, que es esencial para la respiración animal y vegetal, se utiliza industrialmente como antioxidante para sintetizar resinas y fijar los colores al teñir materiales. Es interesante comparar los valores de pK_a para los dos ácidos; para el ácido fumárico, $pK_{a1} = 3.05$, y $pK_{a2} = 4.49$; para el ácido maleico, $pK_{a1} = 1.89$ y $pK_{a2} = 6.23$. Desafío: Explique las diferencias en los valores de pK_a con base en las diferencias en las estructuras moleculares.

EJEMPLO 15.9

Elabore una curva de valoración para 25.00 mL de ácido maleico 0.1000 M, HOOC—CH═CH—COOH, con NaOH 0.1000 M.

Se pueden representar los dos equilibrios químicos de disociación como

$$H_2M + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HM^- \qquad K_{a1} = 1.3 \times 10^{-2}$$

$$HM^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + M^{2-} \qquad K_{a2} = 5.9 \times 10^{-7}$$

Dado que la relación K_{a1}/K_{a2} es grande (2×10^{-4}), se puede proceder a utilizar las técnicas descritas anteriormente.

Solución

pH inicial

Al inicio, la disolución tiene H_2M 0.1000 M. En este punto, solo la primera disociación hace una contribución apreciable a $[H_3O^+]$; por lo tanto,

$$[H_3O^+] \approx [HM^-]$$

El balance de masa requiere que

$$c^0_{H_2M} = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}] = 0.1000 \text{ M}$$

Dado que la segunda disociación es despreciable, $[M_2^-]$ es muy pequeña, de tal manera que

$$c^0_{H_2M} \approx [H_2M] + [HM^-] = 0.1000 \text{ M}$$

o

$$[H_2M] = 0.1000 - [HM^-] = 0.1000 - [H_3O^+]$$

Sustituyendo estas relaciones en la expresión para K_{a1}, se obtiene

$$K_{a1} = 1.3 \times 10^{-2} = \frac{[H_3O^+][HM^-]}{[H_2M]} = \frac{[H_3O^+]^2}{0.1000 - [H_3O^+]}$$

(continúa)

Al reordenar, se obtiene:

$$[H_3O^+]^2 + 1.3 \times 10^{-2}[H_3O^+] - 1.3 \times 10^{-3} = 0$$

Dado que la K_{a1} para el ácido maleico es relativamente grande, se debe resolver la ecuación cuadrática o encontrar $[H_3O^+]$ por aproximaciones sucesivas. Cuando se hace esto, se obtiene:

$$[H_3O^+] = 3.01 \times 10^{-2}\ M$$

$$pH = 2 - \log 3.01 = 1.52$$

Primera región amortiguadora

La adición de base, por ejemplo 5.00 mL, resulta en la formación de una disolución amortiguadora que consiste en un ácido débil H_2M y su base conjugada HM^-. Tomando en cuenta que la disociación de HM^- para producir M^{2-} es despreciable, la disolución se puede tratar como un sistema amortiguador sencillo. Por lo tanto, aplicando las ecuaciones 9.27 y 9.28 (página 220), se obtiene:

$$c_{NaHM} \approx [HM^-] = \frac{5.00 \times 0.1000}{30.00} = 1.67 \times 10^{-2}\ M$$

$$c_{H_2M} \approx [H_2M] = \frac{25.00 \times 0.1000 - 5.00 \times 0.1000}{30.00} = 6.67 \times 10^{-2}\ M$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de equilibrio químico para K_{a1} se obtiene un valor tentativo para $[H_3O^+]$ de 5.2×10^{-2} M. Sin embargo, es claro que la aproximación $[H_3O^+] \ll c_{H_2M}$ o c_{HM^-} no es válida; por lo tanto, las ecuaciones 9.25 y 9.26 deben ser utilizadas y:

$$[HM^-] = 1.67 \times 10^{-2} + [H_3O^+] - [OH^-]$$

$$[H_2M] = 6.67 \times 10^{-2} - [H_3O^+] - [OH^-]$$

Dado que la disolución es bastante ácida, la aproximación de que $[OH^-]$ es muy pequeña se justifica claramente. Sustituyendo estas expresiones en la relación de la constante de disociación, se obtiene:

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+](1.67 \times 10^{-2} + [H_3O^+])}{6.67 \times 10^{-2} - [H_3O^+]} = 1.3 \times 10^{-2}$$

$$[H_3O^+]^2 + (2.97 \times 10^{-2})[H_3O^+] - 8.67 \times 10^{-4} = 0$$

$$[H_3O^+] = 1.81 \times 10^{-2}\ M$$

$$pH = -\log(1.81 \times 10^{-2}) = 1.74$$

Puntos adicionales en la primera región amortiguadora se calculan de manera similar hasta justo antes del primer punto de equivalencia.

Justo antes del primer punto de equivalencia

Justo antes del primer punto de equivalencia, la concentración de H_2M es tan pequeña que se hace comparable con la concentración de M^{2-} y también se debe considerar el segundo equilibrio químico. A aproximadamente 0.1 mL del primer punto de equivalencia, se tiene una disolución que contiene en su mayor parte HM^- con una pequeña cantidad de H_2M

restante y una pequeña cantidad de M^{2-} que se está formando. Por ejemplo, cuando se añaden 24.90 mL de NaOH, se tiene

$$[HM^-] \approx c_{NaHM} = \frac{24.90 \times 0.1000}{49.90} = 4.99 \times 10^{-2}\ M$$

$$c_{H_2M} = \frac{25.00 \times 0.1000}{49.90} - \frac{24.90 \times 0.1000}{49.90} = 2.00 \times 10^{-4}\ M$$

El balance de masas da

$$c_{H_2M} + c_{NaHM} = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}]$$

El balance de cargas da

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

Dado que la disolución consiste principalmente en el ácido HM^- en el primer punto de equivalencia, se puede despreciar $[OH^-]$ en la ecuación previa y se puede reemplazar $[Na^+]$ con c_{NaHM}. Después de reordenar, se obtiene

$$c_{NaHM} = [HM^-] + 2[M^{2-}] - [H_3O^+]$$

Al sustituir esta ecuación en la expresión de balance de masa y resolver para $[H_3O^+]$, se obtiene

$$[H_3O^+] = c_{H_2M} + [M^{2-}] - [H_2M]$$

Si se expresa $[M^{2-}]$ y $[H_2M]$ en términos de $[HM^-]$ y $[H_3O^+]$, el resultado es

$$[H_3O^+] = c_{H_2M} + \frac{K_{a2}[HM^-]}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+][HM^-]}{K_{a1}}$$

Al multiplicar todo por $[H_3O^+]$ y reordenar, se obtiene

$$[H_3O^+]^2\left(1 + \frac{[HM^-]}{K_{a1}}\right) - c_{H_2M}[H_3O^+] - K_{a2}[HM^-] = 0$$

Sustituyendo $[HM^-] = 4.99 \times 10^{-2}$, $c_{H_2M} = 2.00 \times 10^{-4}$, y los valores de K_{a1} y K_{a2} llevan a:

$$4.838\ [H_3O^+]^2 - 2.00 \times 10^{-4}\ [H_3O^+] - 2.94 \times 10^{-8} = 0$$

La solución a esta ecuación es:

$$[H_3O^+] = 1.014 \times 10^{-4}\ M$$

$$pH = 3.99$$

El mismo razonamiento aplica a 24.99 mL de titulante, donde se encuentra

$$[H_3O^+] = 8.01 \times 10^{-5}\ M$$

$$pH = 4.10$$

(continúa)

Primer punto de equivalencia

En el primer punto de equivalencia,

$$[HM^-] \approx c_{NaHM} = \frac{25.00 \times 0.1000}{50.00} = 5.00 \times 10^{-2}\ M$$

La simplificación del numerador en la ecuación 15.15 está justificada; por otro lado, el segundo término del denominador no es $\ll 1$. Por lo tanto,

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}c_{NaHM}}{1 + c_{NaHM}/K_{a1}}} = \sqrt{\frac{5.9 \times 10^{-7} \times 5.00 \times 10^{-2}}{1 + (5.00 \times 10^{-2})/(1.3 \times 10^{-2})}}$$
$$= 7.80 \times 10^{-5}\ M$$
$$pH = -\log(7.80 \times 10^{-5}\ M) = 4.11$$

Justo después del primer punto de equivalencia

Antes del segundo punto de equivalencia, se pueden obtener las concentraciones analíticas de NaHM y de Na_2M a partir de la estequiometría de la valoración. A 25.01 mL, por ejemplo, los valores son

$$c_{NaHM} = \frac{\text{mmol NaHM formado} - (\text{mmol NaOH agregado} - \text{mmol NaHM formado})}{\text{volumen total de la disolución}}$$
$$= \frac{25.00 \times 0.1000 - (25.01 - 25.00) \times 0.1000}{50.01} = 0.04997\ M$$
$$c_{Na_2M} = \frac{(\text{mmol NaOH agregado} - \text{mmol NaHM formado})}{\text{volumen total de la disolución}} = 1.9996 \times 10^{-5}\ M$$

En la región a unos cuantos décimos de mililitro después del primer punto de equivalencia, la disolución contiene principalmente HM^- con algo de M^{2-} formado como resultado de la valoración. El balance de masa cuando se añaden 25.01 mL es

$$c_{Na_2M} + c_{NaHM} = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}] = 0.04997 + 1.9996 \times 10^{-5}$$
$$= 0.04999\ M$$

y el balance de carga es:

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

De nuevo, la disolución debe ser ácida y, por lo tanto, se puede despreciar el OH^- como especie química importante. La concentración de Na^+ es igual al número de milimoles de NaOH añadidos divididos entre el volumen total, o

$$[Na^+] = \frac{25.01 \times 0.1000}{50.01} = 0.05001\ M$$

Restando el balance de masa del balance de carga y resolviendo para $[H_3O^+]$, se obtiene

$$[H_3O^+] = [M^{2-}] - [H_2M] + (c_{Na_2M} + c_{NaHM}) - [Na^+]$$

Expresando $[M^{2-}]$ y $[H_2M]$ en términos de la especie química predominante HM^-, tenemos

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a2}[HM^-]}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+][HM^-]}{K_{a1}} + (c_{Na_2M} + c_{NaHM}) - [Na^+]$$

Dado que $[HM^-] \approx c_{NaHM} = 0.04997$. Por lo tanto, si se sustituye este valor y los valores numéricos de $c_{Na_2M} + c_{NaHM}$ y $[Na^+]$ en la ecuación previa, se obtiene, después de reordenar, la siguiente ecuación cuadrática

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a2}(0.04997)}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+](0.04997)}{K_{a1}} - 1.9996 \times 10^{-5}$$

$$K_{a1}[H_3O^+]^2 = 0.04997 K_{a1} K_{a2} - 0.04997[H_3O^+]^2 - 1.9996 \times 10^{-5} K_{a1}[H_3O^+]$$

$$(K_{a1} + 0.04997)[H_3O^+]^2 + 1.9996 \times 10^{-5} K_{a1}[H_3O^+] - 0.04997 K_{a1} K_{a2} = 0$$

Esta ecuación se puede entonces resolver para $[H_3O^+]$.

$$[H_3O^+] = 7.60 \times 10^{-5}\ M$$

$$pH = 4.12$$

Segunda región amortiguadora

Al añadir todavía más base a la disolución se crea un nuevo sistema amortiguador que consiste en HM^- y M^{2-}. Cuando se ha añadido suficiente base de tal manera que la reacción de HM^- con agua para producir OH^- pueda despreciarse (unos cuantos décimos de mililitro después del primer punto de equivalencia), el pH de la mezcla se puede calcular a partir de K_{a2}. Al añadir 15.50 mL de NaOH, por ejemplo:

$$[M^{2-}] \approx c_{Na_2M} = \frac{(25.50 - 25.00)(0.1000)}{50.50} = \frac{0.050}{50.50}\ M$$

y la concentración molar de NaHM es

$$[HM^-] \approx c_{NaHM} = \frac{(25.00 \times 0.1000) - (25.50 - 25.00)(0.1000)}{50.50} = \frac{2.45}{50.50}\ M$$

Sustituyendo estos valores en la expresión para K_{a2}, se obtiene:

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][M^{2-}]}{[HM^-]} = \frac{[H_3O^+](0.050/\cancel{50.50})}{2.45/\cancel{50.50}} = 5.9 \times 10^{-7}$$

$$[H_3O^+] = 2.89 \times 10^{-5}\ M$$

Suponer que $[H_3O^+]$ es pequeño en relación con c_{HM^-} y $c_{M^{2-}}$ es válido, y el pH = 4.54. Los otros valores en la segunda región amortiguadora se calculan de manera similar.

Justo antes del segundo punto de equivalencia

Justo antes del segundo punto de equivalencia (49.90 mL y más), la relación $[M^{2-}]/[HM^-]$ se hace más grande, y la ecuación de una disolución amortiguadora sencilla ya no es válida. A 49.90 mL, $c_{HM^-} = 1.355 \times 10^{-4}$ M y $c_{M^{2-}} = 0.03324$. El equilibrio químico primario es ahora

$$M^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HM^- + OH^-$$

(continúa)

Se puede escribir la constante de equilibrio químico como

$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[OH^-][HM^-]}{[M^{2-}]} = \frac{[OH^-](1.335 \times 10^{-4} + [OH^-])}{(0.03324 - [OH^-])}$$

$$= \frac{1.00 \times 10^{-14}}{5.9 \times 10^{-7}} = 1.69 \times 10^{-8}$$

En este caso, es más fácil resolver para $[OH^-]$ que para $[H_3O^+]$. Resolviendo la ecuación cuadrática resultante, se obtiene:

$$[OH^-] = 4.10 \times 10^{-6}\ M$$

$$pOH = 5.39$$

$$pH = 14.00 - pOH = 8.61$$

El mismo razonamiento para 49.99 mL lleva a $[OH^-] = 1.80 \times 10^{-5}$ M, y pH = 9.26.

Segundo punto de equivalencia

Después de añadir 50.00 mL de hidróxido de sodio 0.1000 M, la disolución tiene Na_2M 0.0333 M (2.5 mmol/75.00 mL). La reacción de la base M^{2-} con agua es el equilibrio predominante en el sistema y la única que necesita tomarse en cuenta. Por lo tanto,

$$M^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HM^-$$

$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[OH^-][HM^-]}{[M^{2-}]} = 1.69 \times 10^{-8}$$

$$[OH^-] \cong [HM^-]$$

$$[M^{2-}] = 0.0333 - [OH^-] \cong 0.0333$$

$$\frac{[OH^-]^2}{0.0333} = 1.69 \times 10^{-8}$$

$$[OH^-] = 2.37 \times 10^{-5}\ M,\ y\ pOH = -\log(2.37 \times 10^{-5}) = 4.62$$

$$pH = 14.00 - pOH = 9.38$$

El pH justo después del segundo punto de equivalencia

En la región justo después del segundo punto de equivalencia, (50.01 mL, por ejemplo), todavía se debe tomar en cuenta la reacción de M^{2-} con agua para producir OH^- dado que no se ha añadido suficiente OH^- en exceso para suprimir esta reacción. La concentración analítica de M^{2-} es el número de milimoles de M^{2-} producidos dividido entre el volumen total de la disolución:

$$c_{M^{2-}} = \frac{25.00 \times 0.1000}{75.01} = 0.03333\ M$$

El OH^- ahora proviene de la reacción de M^{2-} con agua y del exceso de OH^- añadido como titulante. El número de milimoles de OH^- en exceso es ahora el número de milimoles de NaOH sumado menos el número requerido para alcanzar el segundo punto de equivalencia. La concentración de este exceso es el número de milimoles de OH^- en exceso dividido entre el volumen total de la disolución, o

$$[OH^-]_{exceso} = \frac{(50.01 - 50.00) \times 0.1000}{75.01} = 1.333 \times 10^{-5}\ M$$

La concentración de HM^- se puede encontrar a partir de K_{b1}.

$$[M^{2-}] = c_{M^{2-}} - [HM^-] = 0.03333 - [HM^-]$$

$$[OH^-] = 1.3333 \times 10^{-5} + [HM^-]$$

$$K_{b1} = \frac{[HM^-][OH^-]}{[M^{2-}]} = \frac{[HM^-](1.3333 \times 10^{-5} + [HM^-])}{0.03333 - [HM^-]} = 1.69 \times 10^{-8}$$

Al resolver la ecuación cuadrática para $[HM^-]$, se obtiene

$$[HM^-] = 1.807 \times 10^{-5}\ M$$

y

$$[OH^-] = 1.3333 \times 10^{-5} + [HM^-] = 1.33 \times 10^{-5} + 1.807 \times 10^{-5} = 3.14 \times 10^{-5}\ M$$

$$pOH = 4.50 \text{ y } pH = 14.00 - pOH = 9.50$$

El mismo razonamiento aplica para 50.10 mL, donde los cálculos dan un pH = 10.4.

El pH después del segundo punto de equivalencia

La adición de más de unos décimos de mililitro de NaOH después del segundo punto de equivalencia da un exceso de OH^- suficiente para reprimir la disociación de la base de M^{2-}. El pH se calcula entonces a partir de la concentración de NaOH que se añade en exceso del requerido para completar la neutralización de H_2M. Por lo tanto, cuando se añaden 51.00 mL de NaOH, se tiene 1.00 mL de exceso de NaOH 0.100 M y

$$[OH^-] = \frac{1.00 \times 0.100}{76.00} = 1.32 \times 10^{-3}\ M$$

$$pOH = -\log(1.32 \times 10^{-3}) = 2.88$$

$$pH = 14.00 - pOH = 11.12$$

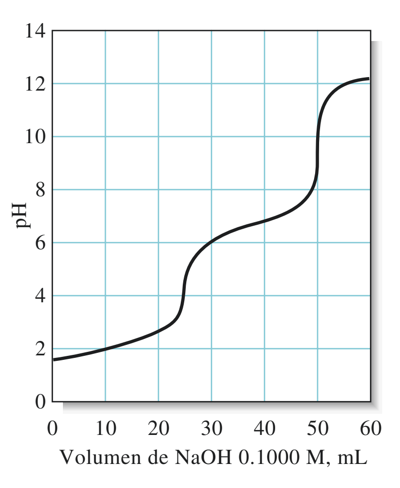


Figura 15.3 Curva de valoración para 25.00 mL de ácido maleico 0.1000 M, H_2M, titulado con NaOH 0.1000 M.

La **figura 15.3** muestra la curva de valoración para el ácido maleico 0.1000 M que se generó como se mostró en el ejemplo 15.9. Dos puntos finales son evidentes, cualquiera de los cuales se puede utilizar en principio para medir la concentración del ácido. Sin embargo, el segundo punto final es más satisfactorio debido a que el cambio de pH es más pronunciado que en el primero.

La **figura 15.4** muestra las curvas de valoración para tres ácidos polipróticos más. Estas curvas ejemplifican que el punto final bien definido que corresponde al primer punto de equivalencia se observa únicamente cuando el grado de disociación de los dos ácidos es lo suficientemente distinto. La relación K_{a1}/K_{a2} para el ácido oxálico (curva *B*) es aproximadamente 1000. La curva para esta valoración muestra una inflexión que corresponde al primer punto de equivalencia. La magnitud del cambio de pH es muy pequeña para permitir que se localice de manera precisa con un indicador el punto final. Sin embargo, el segundo punto final puede ser utilizado para determinar con exactitud ácido oxálico.

❮ Al titular un ácido o base poliprótico, aparecen dos puntos finales útiles cuando la relación de las constantes de disociación es mayor que 10^4 y cuando el ácido o la base más débil tiene una constante de disociación mayor que 10^{-8}.

La curva *A* en la figura 15.4 es la curva de valoración teórica para el ácido fosfórico, que es un ácido triprótico. Para este ácido, la relación K_{a1}/K_{a2} es de aproximadamente 10^5, como K_{a2}/K_{a3}. Esto da como resultado dos puntos finales bien definidos, ambos igual de útiles para propósitos analíticos. Un indicador de intervalo ácido va a producir cambios de color cuando se introduce 1 mol de base por cada mol de ácido, y un indicador de

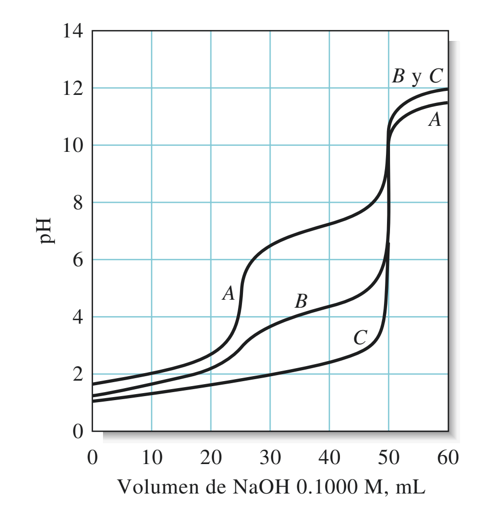


Figura 15.4 Curvas para la valoración de ácidos polipróticos. Una disolución de NaOH 0.1000 M se utiliza para titular 15.00 mL de H_3PO_4 0.1000 M (curva *A*), ácido oxálico 0.1000 M (curva *B*) y H_2SO_4 0.1000 M (curva *C*).

intervalo básico va a requerir 2 moles de base por mol de ácido. El tercer hidrógeno del ácido fosfórico está tan ligeramente disociado (K_{a3} = 4.5 × 10^{-13}) que prácticamente no hay ningún punto final asociado con su neutralización. Sin embargo, el efecto amortiguador de la tercera disociación es apreciable y provoca que el pH de la curva *A* sea más bajo que el pH de las otras dos curvas en la región posterior al segundo punto de equivalencia.

Desafío: Elabore una curva de valoración para 50 mL de H_2SO_4 0.0500 M con NaOH 0.1000 M.



La curva *C* es la curva de valoración para el ácido sulfúrico, una sustancia que tiene un protón completamente disociado y otro protón disociado en gran medida ($K_{a2} = 1.02 \times 10^{-2}$). Debido a la similitud que existe entre la fuerza de los dos ácidos, solo se puede observar un punto final, que corresponde a la valoración de los dos protones. Los cálculos de pH en disoluciones de ácido sulfúrico se ejemplifican en el artículo 15.2.

En general, la valoración de ácidos o bases que tienen dos grupos reactivos produce puntos finales individuales que tienen valor práctico únicamente cuando la relación entre las dos constantes de disociación es al menos de 10^4. Si la relación es mucho menor que 10^4, el cambio de pH en el primer punto de equivalencia será menos satisfactorio para un análisis.

ARTÍCULO 15.1

La disociación del ácido sulfúrico

El ácido sulfúrico es inusual debido a que uno de sus protones se comporta como ácido fuerte en agua y el otro como ácido débil ($K_{a2} = 1.02 \times 10^{-2}$). Ahora se va a considerar la manera en la que se calcula la concentración del ion hidronio utilizando una disolución 0.0400 M como ejemplo.

Primero se va a suponer que la disociación del HSO_4 es despreciable debido al gran exceso de iones H_3O^+ provenientes de la disociación completa del H_2SO_4. Por lo tanto,

$$[H_3O^+] \approx [HSO_4^-] \approx 0.0400 \text{ M}$$

Una estimación de $[SO_4^{2-}]$ basada sobre esta aproximación y en la expresión para K_{a2} revela que:

$$\frac{\cancel{0.0400}[SO_4^{2-}]}{\cancel{0.0400}} = 1.02 \times 10^{-2}$$

Se puede ver que $[SO_4^{2-}]$ *no* es pequeña en comparación con $[HSO_4^-]$. Por lo tanto, se requiere una solución más rigurosa.

A partir de consideraciones estequiométricas, es necesario que

$$[H_3O^+] = 0.0400 + [SO_4^{2-}]$$

El primer término a la derecha es la concentración de H_3O^+ que resulta de la disociación de H_2SO_4 a HSO_4^-. El segundo término es la contribución de la disociación de HSO_4^-. Al reordenar, se obtiene

$$[SO_4^{2-}] = [H_3O^+] - 0.0400$$

Las consideraciones de balance de masa requieren que

$$c_{H_2SO_4} = 0.0400 = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$$

Al combinar las últimas dos ecuaciones y reordenarlas, se obtiene

$$[HSO_4^-] = 0.0800 - [H_3O^+]$$

Al introducir estas ecuaciones para $[SO_4^{2-}]$ y HSO_4^- en la expresión para K_{a2}, se obtiene

$$\frac{[H_3O^+]([H_3O^+] - 0.0400)}{0.0800 - [H_3O^+]} = 1.02 \times 10^{-2}$$

Resolviendo la ecuación cuadrática para $[H_3O^+]$, se obtiene

$$[H_3O^+] = 0.0471 \text{ M}$$



Resumen de hoja de cálculo En el capítulo 8 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry,* 2a. ed.*, se extiende la información sobre las curvas de valoración por neutralización a los ácidos polifuncionales. Tanto un método estequiométrico como un método por ecuación maestra se utilizan para la valoración de ácido maleico con hidróxido de sodio.

15F CURVAS DE VALORACIÓN PARA BASES POLIFUNCIONALES

Los mismos principios recién descritos para la elaboración de curvas de valoración para ácidos polifuncionales se pueden aplicar a las curvas de valoración de bases polifuncionales. Para ejemplificar esto, considere la valoración de una disolución de carbonato de sodio con ácido clorhídrico estandarizado (de concentración conocida). Las constantes de equilibrio químico más importantes son

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HCO_3^- \quad K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{4.69 \times 10^{-11}} = 2.13 \times 10^{-4}$$

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + CO_2(ac) \quad K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{4.2 \times 10^{-7}} = 2.4 \times 10^{-8}$$

La reacción del ion carbonato con agua gobierna el pH inicial de la disolución, el cual se puede calcular utilizando el método mostrado para el segundo punto de equivalencia en el ejemplo 15.9. Con las primeras adiciones de ácido, se establece un sistema amortiguador carbonato/carbonato ácido (o hidrógeno carbonato o bicarbonato). En esta región, el pH puede determinarse ya sea a partir de la concentración del ion hidróxido calculada con K_{b1} *o* a partir de la concentración del ion hidronio calculado con K_{b2}. Dado que generalmente se tiene interés en calcular $[H_3O^+]$ y el pH, la expresión para K_{a2} es más fácil de usar.

Desafío: Muestre que tanto K_{b2} como K_{a1} se pueden utilizar para calcular el pH de una disolución amortiguadora que tiene Na_2CO_3 0.100 M y $NaHCO_3$ 0.100 M.

El carbonato ácido de sodio (o hidrógeno carbonato de sodio o bicarbonato de sodio) es la especie química de soluto predominante en el primer punto de equivalencia, y la ecuación 15.16 se utiliza para calcular la concentración del ion hidronio (véase el ejemplo 15.8). Con la adición de más ácido, se forma un nuevo sistema amortiguador que consiste en carbonato ácido de sodio y ácido carbónico (proveniente del $CO_2(ac)$, como se muestra en la ecuación 15.3). El pH de esta disolución amortiguadora se puede calcular fácilmente ya sea de K_{b2} o de K_{a1}.

En el segundo punto de equivalencia, la disolución consiste en $CO_2(ac)$ (ácido carbónico) y cloruro de sodio. El $CO_2(ac)$ se puede tratar como un ácido débil sencillo que tiene una constante de disociación K_{a1}. Finalmente, después de que se introduce un exceso de ácido clorhídrico, la disociación del ácido débil se reprime hasta un punto donde la concentración del ion hidronio es prácticamente igual a la concentración molar del ácido fuerte.

La **figura 15.5** muestra que aparecen dos puntos finales en la valoración de carbonato de sodio, siendo el segundo mucho más pronunciado que el primero. Esto sugiere que los componentes individuales de las mezclas de carbonato de sodio y carbonato ácido de sodio se pueden determinar por métodos de neutralización.

Resumen de hoja de cálculo La curva de valoración para una base difuncional que se está titulando con un ácido fuerte se desarrolla en el capítulo 8 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry,* 2a. ed.* En el ejemplo estudiado, la etilendiamina se titula con ácido clorhídrico. En el ejemplo se utiliza un método por ecuación maestra y se utiliza una hoja de cálculo para graficar el pH contra la fracción titulada.

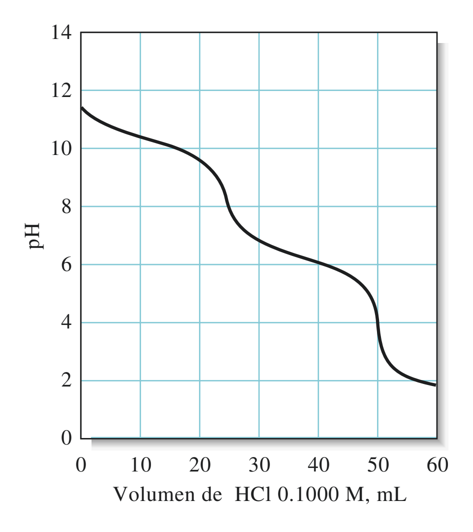


Figura 15.5 Curva de valoración de 25.00 mL de Na_2CO_3 0.1000 M con HCl 0.1000 M.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

15G CURVAS DE VALORACIÓN PARA ESPECIES QUÍMICAS ANFÓTERAS

Cuando una sustancia anfótera se disuelve en el disolvente (o solvente) adecuado, esta se comporta cómo acido débil y como base débil. Si el carácter ácido o básico de una sustancia predomina, es posible titular la misma con una base fuerte o con un ácido fuerte. Por ejemplo, en una disolución de dihidrógeno fosfato de sodio, los equilibrios químicos principales son

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{a2} = 6.32 \times 10^{-8}$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3PO_4 \qquad K_{b3} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{7.11 \times 10^{-3}} = 1.41 \times 10^{-12}$$

Note que la K_{b3} es muy pequeña para permitir que se titule $H_2PO_4^-$ con un ácido, pero la K_{a2} es lo suficientemente grande para titular el dihidrógeno fosfato con una disolución de una base estándar.

Una situación distinta prevalece en las disoluciones que contienen dihidrógeno fosfato de sodio para las cuales los equilibrios químicos pertinentes son

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{a3} = 4.5 \times 10^{-13}$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_2PO_4^- \qquad K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{6.32 \times 10^{-8}} = 1.58 \times 10^{-7}$$

La magnitud de las constantes indica que el $H_2PO_4^-$ se puede titular con un ácido estándar, pero no con una base estándar.

ARTÍCULO 15.2

Comportamiento ácido/base de los aminoácidos

Los aminoácidos sencillos son una clase importante de compuestos anfóteros que contienen ácidos débiles y bases débiles como grupos funcionales. En disolución acuosa, un aminoácido típico, como la glicina, está sujeto a tres equilibrios importantes:

Los aminoácidos son anfóteros.

$$NH_2CH_2COOH \rightleftharpoons NH_3^+CH_2COO^- \qquad (15.17)$$

$$NH_3^+CH_2COO^- + H_2O \rightleftharpoons NH_2CH_2COO^- + H_3O^+ \qquad K_a = 2 \times 10^{-10} \qquad (15.18)$$

$$NH_3^+CH_2COO^- + H_2O \rightleftharpoons NH_3^+CH_2COOH + OH^- \qquad K_b = 2 \times 10^{-12} \qquad (15.19)$$

El primer equilibrio químico constituye una especie química de reacción ácido/base interna y es análogo a la reacción que se observaría entre un ácido carboxílico y una amina:

$$R_1NH_2 + R_2COOH \rightleftharpoons R_1NH_3^+ + R_2COO^- \qquad (15.20)$$

La amina alifática típica tiene una constante de disociación de 10^{-4} a 10^{-5} (véase el apéndice 3), mientras que muchos ácidos carboxílicos tienen constantes de disociación de un ácido de aproximadamente la misma magnitud. Como resultado, las reacciones 15.18 y 15.19 proceden lejos a la derecha, siendo el producto o productos la especie química predominante en la disolución.

(continúa)

Un **zwitterión** es una especie química iónica que tiene tanto carga positiva como carga negativa.

Las especies químicas de aminoácidos en la ecuación 15.17, que llevan tanto una carga positiva como una negativa, se denominan **zwitterión**. Como se mostró en las ecuaciones 15.18 y 15.19, el zwitterión de la glicina es más fuerte como ácido que como base. Por lo tanto, una disolución acuosa de glicina es ácida hasta cierto punto.

El **punto isoeléctrico** de una especie química es el valor de pH al cual no hay migración neta en un campo eléctrico.

El zwitterión de un aminoácido que contiene tanto una carga positiva como una negativa no tiene tendencia a migrar en un campo eléctrico, aunque las especies químicas aniónicas y catiónicas que tienen una sola carga son atraídas a los electrodos de polaridad opuesta. No hay una migración neta de un aminoácido en un campo eléctrico cuando el pH del disolvente es tal que las concentraciones de las formas aniónicas y catiónicas son idénticas. El pH al que no ocurre una migración neta se denomina **punto isoeléctrico** y es una constante física muy importante para caracterizar un aminoácido. El punto isoeléctrico está relacionado con las constantes de disociación para las especies químicas. Por lo tanto, para la glicina se tiene

$$K_a = \frac{[NH_2CH_2COO^-][H_3O^+]}{[NH_3^+CH_2COO^-]}$$

$$K_b = \frac{[NH_3^+CH_2COOH][OH^-]}{[NH_3^+CH_2COO^-]}$$

En el punto isoeléctrico,

$$[NH_2CH_2COO^-] = [NH_3^+CH_2COOH]$$

Por lo tanto, si se divide K_a entre K_b y se sustituye esta relación, se obtiene que para el punto isoeléctrico

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{[H_3O^+][NH_2CH_2COO^-]}{[OH^-][NH_3^+CH_2COOH]} = \frac{[H_3O^+]}{[OH^-]}$$

Si se sustituye $K_w/[H_3O^+]$ por $[OH^-]$ y se reordena la ecuación, se obtiene

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_aK_w}{K_b}}$$

El punto isoeléctrico para la glicina ocurre a un pH de 6.0, esto es:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{(2 \times 10^{-10})(1 \times 10^{-14})}{2 \times 10^{-12}}} = 1 \times 10^{-6}\ M$$

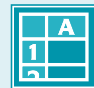
Para los aminoácidos sencillos, K_a y K_b generalmente son tan pequeñas que su determinación por neutralización directa es imposible. Sin embargo, al añadir formaldehido se remueve el grupo funcional amino, y se conserva el ácido carboxílico disponible para titularse con una base estándar. Por ejemplo, con la glicina,

$$NH_3^+CH_2COO^- + CH_2O \rightarrow CH_2C{=}NCH_2COOH + H_2O$$

La curva de valoración para el producto es igual a la curva típica de un ácido carboxílico.



La estructura molecular de la glicina como zwitterión, $NH_3^+CH_2COO^-$. La glicina es uno de los aminoácidos no esenciales; es no esencial en el sentido de que es sintetizado en los cuerpos de los mamíferos, por lo que no es necesario consumirlo en la dieta. Por su estructura compacta, la glicina tiene una función muy versátil durante la síntesis de proteínas y en la biosíntesis de hemoglobina. Una fracción significativa del colágeno –o la proteína fibrosa que constituye el hueso, el cartílago, los tendones y otros tejidos conectivos del cuerpo humano– está formada de glicina. La glicina es también un *neurotransmisor* inhibitorio y, debido a esto, se ha sugerido que puede desempeñar una función terapéutica para enfermedades del sistema nervioso central, como la esclerosis múltiple y la epilepsia. La glicina se utiliza también para tratar la esquizofrenia, las embolias y la hiperplasia prostática benigna.



Resumen de hoja de cálculo El ejercicio final en el capítulo 8 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, considera la valoración de una especie anfótera, fenilalanina. Se construye una hoja de cálculo para graficar la curva de titulación de este aminoácido, y se calcula el pH isoeléctrico.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

15H COMPOSICIÓN DE LAS DISOLUCIONES DE ÁCIDOS POLIPRÓTICOS COMO FUNCIÓN DEL pH

En la sección 14E se mostró cómo es que los valores alfa son útiles para visualizar los cambios en la concentración de las diferentes especies químicas que ocurren durante la valoración de un ácido débil monoprótico. Los valores alfa proporcionan una excelente manera de pensar en las propiedades polifuncionales de los ácidos y las bases. Por ejemplo, si se permite que c_T sea la suma de las concentraciones molares de especies químicas que contienen maleato en la disolución a través de la valoración descrita en el ejemplo 15.9, el valor alfa para el ácido libre α_0 se define como

$$\alpha_0 = \frac{[H_2M]}{c_T}$$

donde

$$c_T = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}] \qquad (15.21)$$

Los valores alfa para HM^- y M^{2-} están dados por ecuaciones similares

$$\alpha_1 = \frac{[HM^-]}{c_T}$$

$$\alpha_2 = \frac{[M^{2-}]}{c_T}$$

Como se mostró en la sección 9C.2, la suma de los valores alfa para un sistema debe ser igual a uno:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

Se pueden expresar los valores alfa para el sistema de ácido maleico de manera muy simple en términos de $[H_3O^+]$, K_{a1} y K_{a2}. Para encontrar las expresiones apropiadas, se sigue el método utilizado para derivar las ecuaciones 9.35 y 9.36 en la sección 9C.2 y se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\alpha_0 = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}} \qquad (15.22)$$

Desafío: Derive las ecuaciones 15.22, 15.23 y 15.24.

$$\alpha_1 = \frac{K_{a1}[H_3O^+]}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}} \qquad (15.23)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}} \qquad (15.24)$$

Note que el denominador es el mismo para cada expresión. Un resultado de cierta manera sorprendente es que una fracción de cada especie química es fija a cualquier valor de pH y es *absolutamente independiente* de la concentración de c_T. Una expresión general para los valores alfa se puede encontrar en el artículo 15.3.

ARTÍCULO 15.3

Una expresión general para los valores alfa

Para el ácido débil H_nA, el denominador D en todas las expresiones del valor alfa tiene la forma:

$$D = [H_3O^+]^n + K_{a1}[H_3O^+]^{(n-1)} + K_{a1}K_{a2}[H_3O^+]^{(n-2)} + \cdots K_{a1}K_{a2}\cdots K_{an}$$

El numerador para α_0 es el primer término en el denominador y, para α_1, es el segundo término, y así sucesivamente. Por lo tanto, $\alpha_0 = [H_3O^+]^n/D$ y $\alpha_1 = K_{a1}[H_3O^+]^{(n-1)}/D$.

Los valores alfa para bases polifuncionales se generan de manera análoga, tomando en cuenta que las ecuaciones se deben escribir en términos de las constantes de disociación de las bases y de $[OH^-]$.

Las tres curvas graficadas en la **figura 15.6** muestran los valores alfa para cada una de las especies químicas que contienen maleato como función del pH. Las curvas de trazo continuo en la **figura 15.7** muestran los mismos valores alfa graficados esta vez como función del volumen de hidróxido de sodio a medida que se titula el ácido. La curva de valoración también se muestra con la línea punteada en la figura 15.7. Estas curvas brindan un panorama integral de todos los cambios de concentración que ocurren durante la valoración. Por ejemplo, la figura 15.7 revela que antes de la adición de cualquier base, α_0 para H_2M es apenas de 0.7 y α_1 para HM^- es aproximadamente de 0.3. Por principios prácticos, α_2 es cero. Por lo tanto, al inicio, aproximadamente el 70% del ácido maleico existe como H_2M y 30% como HM^-. Al añadir la base, el pH aumenta, de la misma manera que la fracción de HM^-. En el primer punto de equivalencia (pH = 4.11), en esencia todo el maleato está presente como HM^- ($\alpha_1 \rightarrow 1$). Cuando se añade más base, después del primer punto de equivalencia, HM^- disminuye y M^{2-} aumenta. En el segundo punto de equivalencia (pH = 9.38) y después de él, en esencia todo el maleato está en la forma de M^{2-}.

Otra forma de visualizar los sistemas de ácidos y bases polifuncionales es utilizando diagramas de concentración logarítmica, como se ejemplifica en el artículo 15.4.

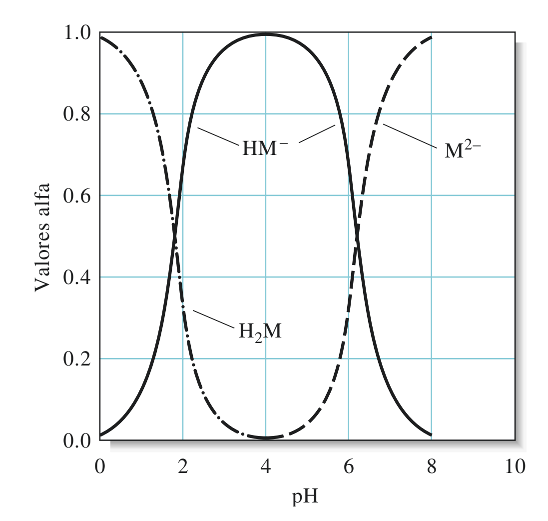


Figura 15.6 Composición de las disoluciones de H_2M como función del pH.

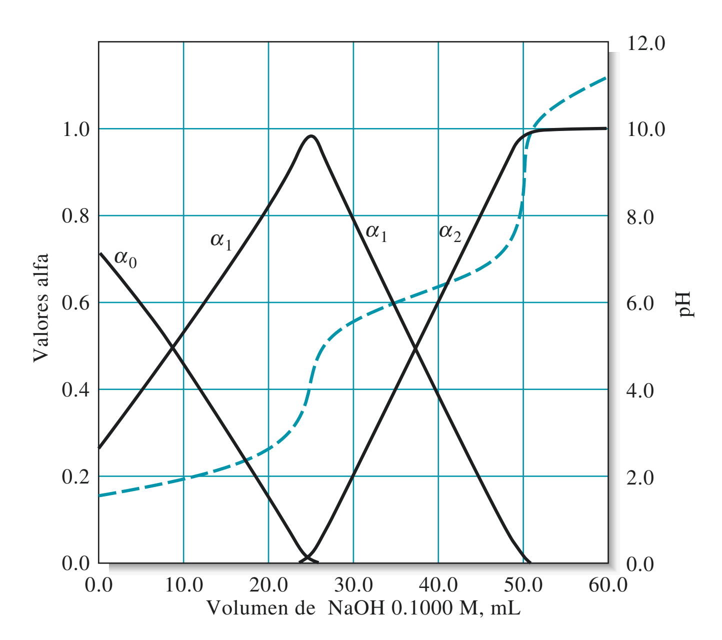


Figura 15.7 Valoración de 25 mL de ácido maleico 0.1000 M con NaOH 0.1000 M. Las curvas de trazo continuo son las gráficas de los valores alfa como función del volumen de titulante. La curva segmentada es la curva de valoración del pH como función del volumen.

ARTÍCULO 15.4

Diagramas de concentración logarítmica

Un diagrama de concentración logarítmica es un gráfico del log de la concentración contra una variable maestra o el pH. Dichos diagramas son útiles porque expresan la concentración de todas las especies químicas en una disolución de ácido poliprótico como función del pH. Este tipo de diagramas nos permite observar de manera general las especies químicas que son importantes en un pH particular. Se utiliza la escala logarítmica debido a que las concentraciones pueden variar por muchos órdenes de magnitud.

El diagrama de concentración logarítmica únicamente es válido para un ácido específico y para una concentración inicial particular de ácido. Se pueden calcular los resultados necesarios para elaborar un diagrama de concentración logarítmica a partir de los diagramas de distribución previamente descritos. Los detalles para elaborar diagramas de concentración logarítmica se presentan en el capítulo 8 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry,* 2a. ed.*

Los diagramas de concentración logarítmica se pueden calcular a partir de la concentración de ácido y de las constantes de disociación. Como ejemplo se presenta el sistema de ácido maleico discutido previamente. El diagrama mostrado en la **figura 15A.1** es un diagrama de concentración logarítmica para el ácido maleico a una concentración de 0.10 M (c_T = ácido maleico 0.10 M). El diagrama expresa las concentraciones de todas las formas de ácido maleico, H_2M, HM^- y M^{2-} como función del pH. Usualmente se incluyen las concentraciones de H_3O^+ y OH^- también. El diagrama se basa en la condición de balance de masa y en las constantes de disociación de un ácido. Los cambios en la pendiente en el diagrama para las especies químicas de ácido maleico ocurren cerca de lo que se denomina **puntos del sistema**. Estos se definen por la concentración de ácido total, 0.10 M en este caso, y los valores de pK_a. Para el ácido maleico, el primer punto del sistema ocurre en log $c_T = -1$ y pH = p$K_{a1} = -\log(1.30 \times 10^{-2}) = 1.89$, mientras que el segundo punto del sistema ocurre en pH = p$K_{a2} = -\log(5.90 \times 10^{-7}) = 6.23$ y log $c_T = -1$. Note que cuando el pH = pK_{a1}, las concentraciones de H_2M y de HM^- son iguales, como muestra el cruce de las líneas que indican estas concentraciones. También note que en este primer punto del sistema $[M^{2-}] \ll [HM^-]$ y $[M^{2-}] \ll [H_2M]$. Por lo tanto, cerca de este primer punto del sistema se puede despreciar la forma desprotonada del ion maleato y se expresa el balance de masa como $c_T \gg [H_2M] + [HM^-]$.

A la izquierda de este primer punto del sistema, $[H_2M] \gg [HM^-]$ y, por lo tanto, $c_T \approx [H_2M]$. Esto se indica en el diagrama con una pendiente de 0 para la línea de H_2M con valores de pH entre 0 y 1 aproximadamente. En la misma región, la concentración de HM^- se incrementa en forma constante junto con el aumento de pH debido a que se remueven protones de H_2M a medida que se incrementa el pH. A partir de la expresión de K_{a1} se puede escribir

$$[HM^-] = \frac{[H_2M]K_{a1}}{[H_3O^+]} \approx \frac{c_T K_{a1}}{[H_3O^+]}$$

Al sacar los logaritmos a ambos lados de la ecuación, se obtiene

$$\log [HM^-] = \log c_T + \log K_{a1} - \log [H_3O^+]$$

$$= \log c_T + \log K_{a1} + \text{pH}$$

Por lo tanto, a la izquierda del primer punto del sistema (región A), una gráfica de log $[HM^-]$ en función del pH es una línea recta con pendiente de +1.

Utilizando un razonamiento similar, se puede concluir que a la derecha del primer punto del sistema, $c_T \approx [HM^-]$, y

(continúa)

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

Figura 15A.1 Diagrama de concentración logarítmica para el ácido maleico 0.10 M.

$$[H_2M] \approx \frac{c_T[H_3O^+]}{K_{a1}}$$

Obteniendo el logaritmo en ambos lados de esta ecuación se revela que la gráfica del log $[H_2M]$ en función del pH (región B) debe ser lineal con una pendiente de -1. Esta relación se mantiene hasta que casi se alcanza el segundo punto del sistema, que ocurre cuando pH $= pK_{a2} = -\log(5.90 \times 10^{-7}) = 6.23$ y $\log c_T = -1$.

En el segundo punto del sistema, las concentraciones de HM^- y M^{2-} son iguales. Note que a la izquierda del segundo punto del sistema $[HM^-] \approx c_T$, y log $[M^{2-}]$ se incrementa a medida que aumenta el pH con una pendiente de $+1$ (región C). A la derecha del segundo punto del sistema, $[M^{2-}] \approx c_T$, y log $[HM^-]$ disminuye a medida que aumenta el pH con una pendiente de -1 (región D). Las líneas para H_3O^+ y OH^- son fáciles de trazar dado que

$$\log[H_3O^+] = -\text{pH}, \text{ y } \log[OH^-] = \text{pH} - 14.$$

Se puede trazar fácilmente un diagrama de concentraciones logarítmicas anotando las relaciones mencionadas antes. Un método más sencillo es modificar el diagrama de distribución de manera que produzca el diagrama de concentración logarítmica. Este método se ilustra en *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, capítulo 8. Note que la gráfica es específica para una concentración analítica total de 0.10 M y para el ácido maleico dado que las constantes de disociación están incluidas.

Estimación de las concentraciones a un valor de pH dado

El diagrama de concentraciones logarítmicas puede ser muy útil para obtener cálculos más exactos y para determinar qué especies químicas son importantes a un pH dado. Por ejemplo, si estamos interesados en calcular concentraciones a pH 5.7, se puede usar el diagrama en la figura 15A.1 para indicarnos qué especies químicas se deben incluir en los cálculos. A pH 5.7, las concentraciones de las especies químicas que contienen maleato son $[H_2M] \approx 10^{-5}$ M, $[HM^-] \approx 0.07$ M y $[M2^-] \approx 0.02$ M. Por lo tanto, las únicas especies químicas de maleato que tienen importancia en este valor de pH son HM^- y M^{2-}. Dado que $[OH^-]$ es cuatro órdenes de magnitud menor que $[H_3O^+]$, se puede llevar a cabo un cálculo más exacto que las estimaciones anteriores considerando solamente estas tres especies químicas. Al hacer esto, se encuentran las siguientes concentraciones: $[H_2M] \approx 1.18 \times 10^{-5}$ M, $[HM^-] \approx 0.077$ M y $[M^{2-}] \approx 0.023$ M.

Encontrar valores de pH

Si no se conoce el pH, se puede utilizar un diagrama de concentración logarítmica para calcular un valor de pH aproximado; por ejemplo, para encontrar el pH de una disolución de ácido maleico 0.10 M. Dado que el diagrama de concentración logarítmica expresa el balance de masa y las constantes de equilibrio químico, solo hace falta una ecuación adicional como la ecuación de balance de carga para resolver el problema. La ecuación de balance de carga para el sistema es

$$[H_3O^+] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

El pH se encuentra de manera gráfica al sobreponer la ecuación de balance de carga en el diagrama de concentración logarítmica. Comenzando con un pH de 0, hay que moverse de izquierda a derecha a lo largo de la línea de H_3O^+ hasta que se intersecte con la línea que representa una de las especies químicas que se encuentran al lado derecho de la ecuación de balance de carga. Se observa que la línea de H_3O^+ intersecta

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

primero con la línea de HM^- a un pH de aproximadamente 1.5. En este punto, $[H_3O^+] = [HM^-]$. Se puede observar también que las concentraciones de las otras especies químicas con carga negativa M^{2-} y OH^- son despreciables en comparación con la concentración de HM^-. Por lo tanto, el pH de una disolución de ácido maleico 0.10 M es aproximadamente de 1.5. Un cálculo más preciso utilizando la fórmula cuadrática genera un valor de pH = 1.52.

Se puede plantear otra pregunta: "¿Cuál es el pH de una disolución de NaHM 0.10 M?". En este caso, la ecuación de balance de carga es:

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

La concentración de Na^+ es igual a la concentración total de las especies químicas que contienen maleato:

$$[Na^+] = c_T = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}]$$

Sustituyendo esta última ecuación en la ecuación de balance de carga, se obtiene

$$[H_3O^+] + [H_2M] = [M^{2-}] + [OH^-]$$

Ahora, se sobrepone esta ecuación en el diagrama logarítmico de concentración. Si se empieza a la izquierda de nuevo en un valor de pH 0 y continúa a la izquierda sobre la línea de H_3O^+ o H_2M, se puede observar que a valores de pH mayores que dos, la concentración de H_2M sobrepasa la concentración de H_3O^+ por un orden de magnitud. Por lo tanto, se continúa sobre la línea de H_2M hasta que intersecta la línea de M^{2-} o la línea de OH^-. Se puede observar que intersecta la línea de M^{2-} primero a un pH ≈ 4.1. Así, $[H_2M] \approx [M^{2-}]$, y que las concentraciones de $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ son relativamente pequeñas en comparación con H_2M y M^{2-}. Por lo tanto, se concluye que el pH de una disolución de NaHM 0.10 M es aproximadamente 4.1. Al hacer un cálculo más exacto por medio de la fórmula cuadrática, se obtiene que el pH de esta disolución es de 4.08.

Por último, se encontrará el pH de una disolución de Na_2M 0.10 M. La ecuación de balance de carga es la misma de antes:

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

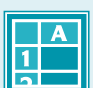
Ahora, sin embargo, la concentración de Na^+ está dada por:

$$[Na^+] = 2c_T = 2[H_2M] + 2[HM^-] + 2[M^{2-}]$$

Sustituyendo esta ecuación en la ecuación de balance de carga, se obtiene:

$$[H_3O^+] + 2[H_2M] + [HM^-] = [OH^-]$$

En este caso, es más fácil encontrar la concentración de OH^-. Esta vez se sigue la línea de OH^- de derecha a izquierda hasta que intersecta la línea de HM^- a un pH aproximado de 9.7. Dado que los valores de $[H_3O^+]$ y $[H_2M]$ son lo suficientemente pequeños para ser despreciados en esta intersección, [HM] ≈ [OH-], y se concluye que la disolución de Na_2M 0.10 M tiene un pH aproximado de 9.7. Al hacer un cálculo más exacto utilizando la ecuación cuadrática, se obtiene un valor de pH de 9.61 para esta disolución.



Resumen de hoja de cálculo En el primer ejercicio del capítulo 8 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry,* 2a. ed.*, se presentan los cálculos para los diagramas de distribución de ácidos y bases polifuncionales. Los valores alfa se grafican como función del pH. Las gráficas se utilizan para encontrar concentraciones a un pH determinado y para inferir qué especies químicas se pueden omitir en cálculos más extensos. Se elabora un diagrama de concentración logarítmica. El diagrama se utiliza para estimar las concentraciones a un valor de pH dado y para encontrar el pH de varias condiciones iniciales utilizando un ácido débil como sistema.



Visite **www.cengage.com/chemistry/skoog/fac9**,* escoja el capítulo 5 y vaya a la sección *Web Works* (Tarea en línea). Dé clic en el *Virtual titrator* (Titulante virtual). Dé clic en el recuadro indicado para abrir la *applet* de Java del titulador virtual y desplegar dos ventanas: el panel de menú y la ventana principal del titulante virtual. Para empezar, dé clic en *Acids* (Ácidos) en la barra de menú de la ventana principal y seleccione *diprotic acid o-phthalic acid* (ácido diprótico ácido *o*-ftálico). Examine la curva de valoración que resulta. Después, dé clic en *Graphs/Alpha Plot vs. pH* (Gráficas/Trazo de alfa vs. pH) y observe el resultado. Dé clic en *Graphs/Alpha Plot vs. mL base* (Gráficas/Trazo de alfa vs. mL de base). Repita el proceso para los diferentes ácidos monopróticos y polipróticos y registre los resultados.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

***15.1** Como su nombre lo implica, NaHA es una “sal ácida” debido a que tiene un protón disponible para donarlo a una base. De manera concisa, explique por qué los cálculos de pH para una disolución de NaHA difieren de los cálculos para un ácido débil del tipo HA.

15.2 Explique el origen y significado de cada uno de los términos en el lado derecho de la ecuación 15.12. ¿Tiene sentido la ecuación? ¿Por qué?

15.3 De manera breve, explique por qué la ecuación 15.15 solo puede ser utilizada para calcular la concentración del ion hidronio en disoluciones en las que el NaHA es el único soluto que determina el pH.

***15.4** ¿Por qué es imposible titular los tres protones del ácido fosfórico en disolución acuosa?

15.5 Indique si los siguientes compuestos son ácidos, neutros o básicos en disolución acuosa. Explique su respuesta.

**a)* NH_4OAc
b) $NaNO_2$
**c)* $NaNO_3$
d) $NaHC_2O_4$
**e)* $Na_2C_2O_4$
f) Na_2HPO_4
**g)* NaH_2PO_4
h) Na_3PO_4

***15.6** Sugiera qué indicador podría ser utilizado para proporcionar un punto final en la valoración del primer protón del H_3AsO_4.

15.7 Sugiera qué indicador podría proporcionar un punto final en la valoración de los primeros dos protones del H_3AsO_4.

***15.8** Sugiera un método para determinar la cantidad de H_3PO_4 y NaH_2PO_4 en disolución acuosa.

15.9 Sugiera un indicador apropiado para una valoración basada sobre cada una de las siguientes reacciones. Utilice 0.05 M si se necesita una concentración de punto de equivalencia.

**a*) $H_2CO_3 + NaOH \rightarrow NaHCO_3 + H_2O$
b) $H_2P + 2NaOH \rightarrow Na_2P + 2H_2O$ (H_2P = ácido *o*-ftálico)
**c*) $H_2T + 2NaOH \rightarrow Na_2T + 2H_2O$ (H_2T = ácido tartárico)
d) $NH_2C_2H_4NH_2 + HCl \rightarrow NH_2C_2H_4NH_3Cl$
**e*) $NH_2C_2H_4NH_2 + 2HCl \rightarrow ClNH_3C_2H_4NH_3Cl$
f) $H_2SO_3 + NaOH \rightarrow NaHSO_3 + H_2O$
**g*) $H_2SO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + 2H_2O$

15.10 Calcule el pH de una disolución que es 0.0400 M en:

**a)* H_3PO_4.
b) $H_2C_2O_4$.
**c)* H_3PO_3.
d) H_2SO_3.
**e)* H_2S.
f) $H_2NC_2H_4NH_2$.

15.11 Calcule el pH de una disolución que es 0.0400 M en:

**a)* NaH_2PO_4.
b) $NaHC_2O_4$.
**c)* NaH_2PO_3.
d) $NaHSO_3$.
**e)* $NaHS$.
f) $H_2NC_2H_4NH_3^+Cl^-$.

15.12 Calcule el pH de una disolución que es 0.0400 M en:

**a)* Na_3PO_4.
b) $Na_2C_2O_4$.
**c)* Na_2HPO_3.
d) Na_2SO_3.
**e)* Na_2S.
f) $C_2H_4(NH_3^+Cl^-)_2$.

15.13 Calcule el pH de una disolución que contiene las siguientes concentraciones analíticas:

a) 0.0500 M en H_3PO_4 y 0.0200 M en NaH_2PO_4.
b) 0.0300 M en NaH_2AsO_4 y 0.0500 M en Na_2HAsO_4.
c) 0.600 M en Na_2CO_3 y 0.0300 M en $NaHCO_3$.
d) 0.0400 M en H_3PO_4 y 0.0200 M en Na_2HPO_4.
e) 0.0500 M en $NaHSO_4$ y 0.0400 M en Na_2SO_4.

***15.14** Calcule el pH de una disolución que contiene las siguientes concentraciones analíticas:

a) 0.225 M en H_3PO_4 y 0.414 M en NaH_2PO_4.
b) 0.0670 M en Na_2SO_3 y 0.0315 M en $NaHSO_3$.
c) 0.640 M en $HOC_2H_4NH_2$ y 0.750 M en $HOC_2H_4NH_3Cl$.
d) 0.0240 en $H_2C_2O_4$ (ácido oxálico) y 0.0360 M en $Na_2C_2O_4$.
e) 0.0100 M en $Na_2C_2O_4$ y 0.0400 M en $NaHC_2O_4$.

15.15 Calcule el pH de una disolución que es:

a) 0.0100 M en HCl y 0.0200 M en ácido pícrico.
b) 0.0100 M en HCl y 0.0200 M en ácido benzoico.
c) 0.0100 M en NaOH y 0.100 M en Na_2CO_3.
d) 0.0100 M en NaOH y 0.0100 M en NH_3.

***15.16** Calcule el pH de una disolución que es:

a) 0.0100 M en $HClO_4$ y 0.0300 M en ácido monocloroacético.
b) 0.0100 M en HCl y 0.0150 M en H_2SO_4.
c) 0.0100 M en NaOH y 0.0300 M en Na_2S.
d) 0.0100 M en NaOH y 0.0300 M en acetato de sodio.

15.17 Identifique el par ácido/base conjugado principal y calcule la relación entre ellos en una disolución que está amortiguada a un pH de 6.00 y contiene:

a) H_2SO_3.
b) ácido cítrico.
c) ácido malónico.
d) ácido tartárico.

***15.18** Identifique el par ácido/base conjugado principal y calcule la relación entre ellos en una disolución que está amortiguada a un pH de 9.00 y contiene:

a) H_2S.
b) dicloruro de etilendiamina.
c) H_3AsO_4.
d) H_2CO_3.

15.19 ¿Qué masa (g) de $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ se debe añadir a 500 mL de H_3PO_4 0.160 M para producir una disolución amortiguadora con pH 7.30?

***15.20** ¿Qué masa (g) de ftalato dipotásico se debe añadir a 750 mL de ácido ftálico 0.0500 M para producir una disolución amortiguadora con pH de 5.75?

15.21 ¿Cuál es el pH de una disolución amortiguadora preparada al mezclar 40 mL de NaH_2PO_4 0.200 M con

a) 60.0 mL de HCl 0.100 M?
b) 60.0 mL de NaOH 0.100 M?

***15.22** ¿Cuál es el pH de la disolución amortiguadora preparada al añadir 100 mL de ftalato ácido de potasio 0.150 M a:

a) 100.0 mL de NaOH 0.0800 M?
b) 100.0 mL de HCl 0.0800 M?

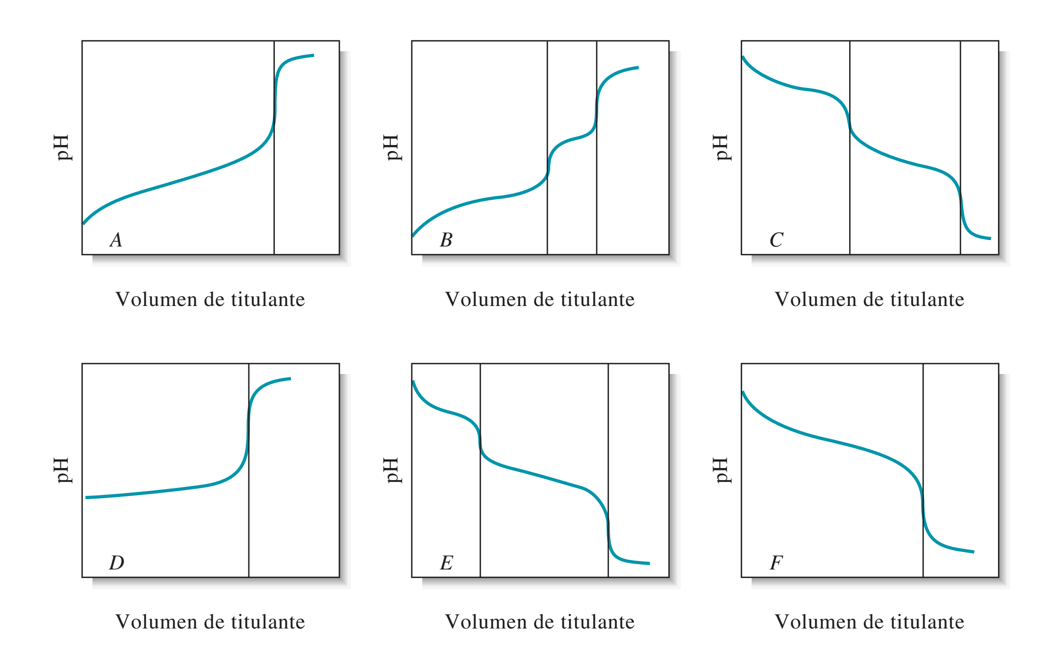
15.23 ¿Cómo prepararía 1.00 L de una disolución amortiguadora con un pH de 9.45 a partir de Na_2CO_3 0.300 M y HCl 0.200 M?

***15.24** ¿Cómo prepararía 1.00 L de una disolución amortiguadora con un pH de 7 a partir de H_3PO_4 0.200 M y NaOH 0.160 M?

15.25 Cómo prepararía 1.00 L de una disolución amortiguadora con un pH de 6.00 a partir de Na_3AsO_4 0.500 M y HCl 0.400 M?

15.26 Identifique, utilizando letras, la curva que esperaría en la valoración de una disolución que contiene

a) maleato disódico, Na_2M, con un ácido estándar.
b) ácido pirúvico, HP, con una base estándar.
c) carbonato de sodio, Na_2CO_3, con un ácido estándar.



Curvas de valoración para el problema 15.26.

15.27 Describa la composición de una disolución que produciría una curva parecida a (véase el problema 15.26):
a) curva *B*.
b) curva *A*.
c) curva *E*.

***15.28** De manera breve, explique por qué la curva *B no puede* describir la valoración de una mezcla que contiene H_3PO_4 y NaH_2PO_4.

15.29 Elabore una curva para la valoración de 50 mL de una disolución 0.1000 M del compuesto A con una disolución 0.2000 M del compuesto B en la siguiente tabla. Para cada valoración, calcule el pH después de añadir 0.00, 12.50, 20.00, 24.00, 25.00, 26.00, 37.50, 45.00, 49.00, 50.00, 51.00 y 60.00 mL del compuesto B.

A	B
a) H_2SO_3	NaOH
b) etilendiamina	HCl
c) H_2SO_4	NaOH

15.30 Genere una curva para la valoración de 50.00 mL de una disolución en la que la concentración analítica de NaOH es de 0.1000 M y la de la hidrazina es de 0.0800 M. Calcule el pH después de añadir 0.00, 10.00, 20.00, 24.00, 25.00, 26.00, 35.00, 44.00, 45.00, 46.00 y 50.00 mL de $HClO_4$ 0.2000 M.

15.31 Genere una curva para la valoración de 50.00 mL de una disolución en la que la concentración analítica de $HClO_4$ es 0.1000 M y la del ácido fórmico es 0.0800 M. Calcule el pH después de añadir 0.00, 10.00, 20.00, 24.00, 25.00, 26.00, 35.00, 44.00, 45.00, 46.00 y 50.00 mL de KOH 0.2000 M.

***15.32** Exprese las constantes de equilibrio químico para los siguientes equilibrios químicos y determine valores numéricos para las constantes:
a) $2H_2AsO_4^- \rightleftharpoons H_3AsO_4 + HAsO_4^{2-}$
b) $2HAsO_4^{2-} \rightleftharpoons AsO_4^{3-} + H_2AsO_4^-$

15.33 Calcule un valor numérico para la constante de equilibrio de la reacción

$$NH_4^+ + OAc^- \rightleftharpoons NH_3 + HOAc$$

15.34 Para los valores de pH de 2.00, 6.00 y 10.00, calcule los valores alfa para cada especie química en una disolución acuosa de:
*a) ácido ftálico.
b) ácido fosfórico.
**c)* ácido cítrico.
d) ácido arsénico.
**e)* ácido fosforoso.
f) ácido oxálico.

15.35 Derive las ecuaciones que definen α_0, α_1, α_2 y α_3 para el ácido H_3AsO_4.

15.36 Calcule los valores alfa para cada uno de los siguientes ácidos dipróticos cada 0.5 unidades de pH desde pH 0.0 hasta 10.0. Grafique el diagrama de distribución para cada uno de los ácidos y nombre las curvas para cada especie química.
a) ácido ftálico
b) ácido succínico
c) ácido tartárico

15.37 Calcule los valores alfa para cada uno de los siguientes ácidos tripróticos cada 0.5 unidades de pH desde pH 0.0 hasta 14.0. Grafique el diagrama de distribución para cada uno de los ácidos y nombre las curvas para cada especie química.
a) ácido cítrico
b) ácido arsénico

15.38 Desafío:
a) Grafique los diagramas de concentración logarítmica para disoluciones 0.1000 M de cada uno de los ácidos del problema 15.36.
b) Para el ácido ftálico, encuentre las concentraciones de todas las especies químicas a un pH de 4.8.
c) Para el ácido tartárico, encuentre las concentraciones de todas las especies químicas a un pH de 4.3.
d) A partir del diagrama de concentración logarítmica, encuentre el pH de una disolución de ácido ftálico 0.1000 M, H_2P. Encuentre el pH de una disolución de HP^- 0.100 M.
e) Discuta cómo podría modificar el diagrama de concentración logarítmica para que muestre el pH en términos de la actividad del ion hidrógeno, a_{H^+}, en lugar de la concentración del ion hidronio (pH $= -\log a_{H^+}$, en lugar de pH $= -\log c_{H^+}$). Sea específico en su discusión y explique cuáles son las posibles dificultades de hacer esto.

Aplicaciones de las valoraciones de neutralización



CAPÍTULO **16**

Los ácidos y las bases son muy importantes en el medio ambiente, en nuestros cuerpos y en muchos otros sistemas. En el medio ambiente, la lluvia ácida que cae sobre las aguas superficiales de lagos y ríos puede provocar que éstas se vuelvan ácidas. En el este de Estados Unidos, el número de lagos ácidos aumentó drásticamente en el periodo de 1930 a 1970, y este incremento es atribuido a la lluvia ácida. Por otro lado, muchos lagos en el medio oeste no tienen ningún problema con la acidificación, a pesar de que la industrialización en el medio oeste supone una fuente importante de los ácidos encontrados en la lluvia ácida. En el medio oeste, la superficie de las rocas es principalmente de piedra caliza (carbonato de calcio), que reacciona con CO_2 y H_2O para formar bicarbonato. El bicarbonato, a su vez, neutraliza a los ácidos para mantener el pH relativamente constante. Este efecto se caracteriza por la **capacidad de neutralización de ácidos** del lago que, por lo general, es bastante grande en las áreas de rocas calizas. En contraste, muchos lagos y arroyos del este están rodeados por granito, que es una roca mucho menos reactiva. Estos cuerpos de agua tienen poca capacidad de neutralización y, por lo tanto, son más susceptibles a la acidificación. Para combatir este problema, la piedra caliza es usualmente importada desde los estados ricos en piedra caliza hacia los estados del este y aplicada en ríos y lagos. La fotografía muestra a los trabajadores vertiendo piedra caliza pulverizada en Cedar Creek, condado de Shenandoah, Virginia, para neutralizar las aguas ácidas que previamente habían matado a las reservas de truchas arcoíris. La capacidad de neutralización de ácidos se determina frecuentemente por valoración con una disolución (o solución) estándar de ácido.



Las valoraciones (o titulaciones) de neutralización son ampliamente utilizadas para determinar la concentración de analitos ácidos o básicos o analitos que pueden ser convertidos en ácidos o bases con un tratamiento adecuado.[1] El agua es el disolvente (o solvente) más común para las valoraciones de neutralización porque es conveniente, económica y no tóxica. Una ventaja más es el bajo coeficiente de temperatura de expansión del agua. Algunos analitos, sin embargo, no pueden ser titulados en un medio acuoso debido a su baja solubilidad o porque sus fuerzas como ácidos o bases no son lo suficientemente grandes para dar puntos finales satisfactorios. Estas sustancias pueden ser frecuentemente tituladas con disolventes no acuosos.[2] Limitaremos nuestros análisis a sistemas acuosos.

[1]Para un repaso de las aplicaciones de las valoraciones de neutralización, véase J. A. Dean. *Analytical Chemistry Handbook,* sección 3.2, p. 3.28, Nueva York: McGraw-Hill, 1995; D. Rosenthal y P. Zuman, en *Treatise on Analytical Chemistry,* 2a. ed., I. M. Kolthoff y P. J. Elving, eds., parte I, vol. 2, cap. 18, Nueva York: Wiley, 1979.

[2]Para un repaso de la titulación ácido/base no acuosa, véase J. A. Dean. *Analytical Chemistry Handbook*, sección 3.3, p. 3.48, Nueva York: McGraw-Hill, 1995; I. M. Kolthoff y P. J. Elving, eds., *Treatise on Analytical Chemistry,* 2a. ed., parte I, vol. 2, caps. 19A–19E, Nueva York: Wiley, 1979.

16A REACTIVOS PARA LAS VALORACIONES DE NEUTRALIZACIÓN

En el capítulo 14 mencionamos que los ácidos fuertes y las bases fuertes producen el mayor cambio en el pH en el punto de equivalencia. Por esta razón, las disoluciones estándar para las valoraciones (o titulaciones) de neutralización son preparadas siempre a partir de estos reactivos.

16A.1 Preparación de disoluciones estándar ácidas

Las disoluciones de ácido clorhídrico son ampliamente utilizadas como disoluciones estándar para titular bases. Las disoluciones diluidas de HCl son estables de manera indefinida, y muchas sales de cloruro son solubles en disolución acuosa. Las disoluciones de HCl 0.1 M se pueden hervir hasta por una hora sin pérdida de ácido, siempre que la pérdida de agua por evaporación sea sustituida periódicamente; las disoluciones 0.5 M se pueden hervir al menos durante diez minutos sin una pérdida significativa.

Las disoluciones de HCl, $HClO_4$ y H_2SO_4 son estables indefinidamente. No es necesaria la reestandarización, a menos que haya evaporación.

Las disoluciones de ácido perclórico y de ácido sulfúrico también son estables y son útiles para las titulaciones donde el ion cloruro interfiere formando precipitados. Las disoluciones estándar de ácido nítrico se utilizan pocas veces debido a sus propiedades oxidantes.

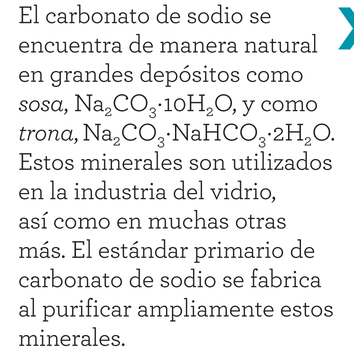
Para obtener la mayoría de las disoluciones estándar de ácido, primero se prepara una disolución de una concentración aproximada disolviendo el reactivo concentrado. La disolución diluida de ácido es entonces estandarizada contra una base estándar primaria. De vez en cuando, la composición del ácido concentrado se obtiene mediante cuidadosas mediciones de densidad. Se pesa una cantidad del ácido concentrado y se diluye en un volumen conocido. La mayoría de los manuales de química y de ingeniería contienen tablas que relacionan la densidad del reactivo con la composición. Una disolución estándar (de concentración exacta y conocida) de ácido clorhídrico con una concentración conocida también puede ser preparada diluyendo una cantidad del reactivo concentrado con un volumen equivalente de agua seguido de una destilación. Bajo condiciones controladas, la última fracción del destilado, conocida como HCl **con punto de ebullición constante**, tiene una composición constante y conocida. El contenido de ácido del HCl con punto de ebullición constante depende solo de la presión ambiental. Para una presión P entre 670 y 780 torr, la masa de aire del destilado que contiene exactamente un mol de H_3O^+ es[3]

$$\frac{\text{masa de HCl con punto de ebullición constante en g}}{\text{mol } H_3O^+} = 164.673 + 0.02039P \qquad (16.1)$$

Las disoluciones estándar son preparadas diluyendo cantidades que han sido pesadas de este ácido en volúmenes exactos conocidos.

16A.2 La estandarización de los ácidos

El carbonato de sodio es el reactivo utilizado con más frecuencia para la estandarización de los ácidos. También se utilizan muchos otros reactivos.


El carbonato de sodio se encuentra de manera natural en grandes depósitos como *sosa*, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, y como *trona*, $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$. Estos minerales son utilizados en la industria del vidrio, así como en muchas otras más. El estándar primario de carbonato de sodio se fabrica al purificar ampliamente estos minerales.

Carbonato de sodio

El carbonato de sodio grado estándar primario está disponible comercialmente o puede ser preparado al calentar entre 270 y 300 °C durante una hora bicarbonato de sodio (o hidrógeno carbonato de sodio) puro.

$$2HCO_3(s) \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2(g)$$

[3]Véase *Official Methods of Analysis of the AOAC*, 18a. ed. En línea (suscripción requerida), apéndice A.1.06, Official Method 936.15. Washington, D.C.: Association of Official Analytical Chemists, 2005.

A continuación se determina una masa pesada con exactitud del estándar primario para estandarizar el ácido.

Como se muestra en la **figura 16.1**, hay dos puntos finales en la valoración del carbonato de sodio. El primero, que corresponde a la conversión de carbonato a bicarbonato (o hidrógeno carbonato o carbonato ácido), ocurre a un pH aproximado de 8.3; el segundo, que involucra la formación del ácido carbónico y del dióxido de carbono, aparece a un pH aproximado de 3.8. El segundo punto final es utilizado siempre para estandarización porque el cambio en el pH es mayor que en el primero. Un punto final más nítido se puede alcanzar hirviendo brevemente la disolución para eliminar el producto de la reacción, ácido carbónico y dióxido de carbono. La muestra es titulada hasta la primera aparición del color ácido del indicador (como verde de bromocresol o anaranjado de metilo). En este punto, la disolución contiene una gran cantidad de dióxido de carbono disuelto y pequeñas cantidades de ácido carbónico y bicarbonato sin reaccionar. El hecho de que hierva destruye eficazmente este amortiguador por medio de la eliminación de ácido carbónico:

$$H_2CO_3(ac) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$$

Después, la disolución se vuelve alcalina otra vez debido al ion bicarbonato residual. La valoración se completa cuando se enfría la disolución, resultando en una disminución mayor del pH en las adiciones finales de ácido. Como resultado, se observa un cambio más brusco de color (véase la figura 16.1).

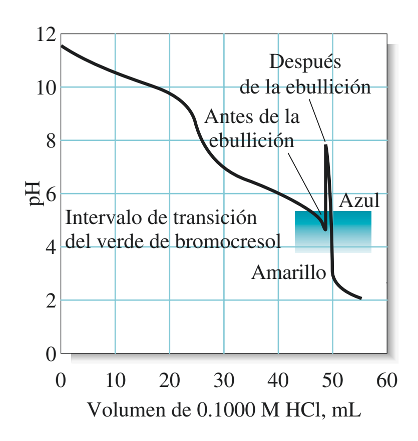


Figura 16.1 Valoración de 25.00 mL de Na_2CO_3 0.1000 M con HCl 0.1000 M. Después de añadir aproximadamente 49.00 mL de HCl, la disolución se hierve, causando el incremento en el pH mostrado. El cambio en el pH cuando se agrega más HCl es mucho mayor después de hervir la muestra.

De manera alterna, una cantidad de ácido ligeramente en exceso de la necesaria para convertir el carbonato de sodio en ácido carbónico puede ser introducida. La disolución se hierve como antes para remover el dióxido de carbono y se enfría. El exceso de ácido es entonces titulado por retroceso con una disolución diluida de la base estándar (de concentración conocida). Cualquier indicador adecuado para la valoración de un ácido fuerte o base fuerte es satisfactorio. Se utiliza una valoración independiente para establecer la relación del volumen del ácido con el volumen de la base.

Otros estándares primarios para ácidos

El tris-(hidroximetil)aminometano, $(HOCH_2)_3CNH_2$, conocido también como TRIS o THAM, está disponible con la pureza de estándar primario (o patrón primario) de fuentes comerciales. La principal ventaja del TRIS es que la masa por mol de protones consumidos (121.1 g/mol) es mayor que la del carbonato de sodio. El ejemplo 16.1 presenta esta ventaja. La reacción del TRIS con ácidos es

$$(HOCH_2)_3CNH_2 + H_3O^+ \rightleftharpoons (HOCH_2)_3CNH_3^+ + H_2O$$

❮ En un estándar primario es deseable una gran cantidad de masa consumida por protón debido a que se debe utilizar una mayor cantidad de masa del reactivo, lo cual disminuye el error de pesada relativo.

El tetraborato de sodio decahidratado y el óxido de mercurio(II) han sido también recomendados como estándares primarios. La reacción de un ácido con el tetraborato es

$$B_4O_7^- + 2H_3O^+ + 3H_2O \rightarrow 4H_3BO_3$$

❮ El bórax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, es un mineral que se extrae en el desierto y es ampliamente utilizado en preparaciones de limpieza. Una forma altamente purificada del bórax se emplea como estándar primario para bases.

EJEMPLO 16.1

Utilice una hoja de cálculo para comparar la masa de *a)* TRIS (121 g/mol), *b)* Na_2CO_3 (106 g/mol) y *c)* $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (381 g/mol) requerida para estandarizar una disolución de HCl con una concentración aproximada de 0.020 M para los siguientes volúmenes de HCl: 20.00, 30.00, 40.00 y 50.00 mL. Suponga que la desviación estándar de la masa de cada base estándar primaria es de 0.1 mg y utilice la hoja de cálculo para obtener el porcentaje de la desviación estándar relativa que introducirá esta incertidumbre en cada una de las concentraciones calculadas.

(continúa)



$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ H_2N—C—CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Modelo molecular y estructura del TRIS.

Solución

La hoja de cálculo se muestra en la **figura 16.2**. La concentración molar de HCl es introducida en la celda B2, y las masas molares de los tres estándares primarios, en las celdas B3, B4 y B5. Los volúmenes de HCl deseados para los cálculos son introducidos de la celda A8 a la A11. Resolveremos un ejemplo de cálculo para 20.00 mL de HCl y mostraremos la entrada en la hoja de cálculo. En cada caso, el número de milimoles (mmol) de HCl es calculado a partir de

$$\text{mmol HCl} = \cancel{\text{mL HCl}} \times 0.020 \frac{\text{mmol HCl}}{\cancel{\text{mL HCl}}}$$

a) **TRIS**

$$\text{masa de TRIS} = \cancel{\text{mmol HCl}} \times \frac{1\ \cancel{\text{mmol TRIS}}}{\cancel{\text{mmol HCl}}} \times \frac{121\ \text{g TRIS}/\cancel{\text{mol}}}{1000\ \cancel{\text{mmol TRIS}}/\cancel{\text{mol}}}$$

La fórmula apropiada para esta ecuación es introducida en la celda B8 y luego se copia en las celdas B9 a B11. La incertidumbre relativa en la concentración molar debida a la medición de la masa es equivalente a la incertidumbre relativa en el proceso de medición de la masa. Para la primera cantidad de TRIS (0.048 g en la celda B8), el porcentaje de desviación estándar relativa (%DER) es (0.0001/B8) × 100%, como se muestra en la documentación de los cálculos en la figura 16.2. Esta fórmula es después copiada a las celdas C9:C11.

b) **Na_2CO_3**

$$\text{masa de } Na_2CO_3 = \cancel{\text{mmol HCl}} \times \frac{1\ \cancel{\text{mmol } Na_2CO_3}}{2\ \cancel{\text{mmol HCl}}} \times \frac{106\ \text{g } Na_2CO_3/\cancel{\text{mol}}}{1000\ \cancel{\text{mmol } Na_2CO_3}/\cancel{\text{mol}}}$$

Esta fórmula es introducida en la celda D8 y copiada a D9:D11. La desviación estándar relativa en la celda E8 es calculada como (0.0001/D8) × 100%.

c) **$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$**

	A	B	C	D	E	F	G
1	**Hoja de cálculo para comparar las masas necesarias de varias bases en la estandarización de HCl 0.020 M.**						
2	M HCl	0.020					
3	Masa molar de TRIS	121	g/mol	**Observación**: Todas las mediciones de masa tienen una desviación estándar de 0.1 mg			
4	Masa molar de Na_2CO_3	106	g/mol				
5	Masa molar de $Na_2Ba_7O_7 \cdot H_2O$	381	g/mol				
6							
7	mL HCl	g TRIS	%DER TRIS	g Na_2CO_3	%DER Na_2CO_3	%DER $Na_2B_4O_7 \cdot H_2O$	%DER $Na_2B_4O_7 \cdot H_2O$
8	20.00	0.048	0.21	0.021	0.47	0.08	0.13
9	30.00	0.073	0.14	0.032	0.31	0.11	0.09
10	40.00	0.097	0.10	0.042	0.24	0.15	0.07
11	50.00	0.121	0.08	0.053	0.19	0.19	0.05
12							
13	**Documentación**						
14	Celda B8=$B$2*A8*1*$B$3/1000						
15	Celda C8=(0.0001/B8)*100						
16	Celda D8=$B$2*A8*1/2*$B$4/1000						
17	Celda E8=(0.0001/D8)*100						
18	Celda F8=$B$2*A8*1/2*$B$5/1000						
19	Celda G8=(0.0001/F8)*100						

Figura 16.2 Hoja de cálculo para comparar masas y errores relativos asociados, utilizando diferentes estándares primarios de bases para estandarizar disoluciones de HCl.

Se utiliza la misma fórmula que aquella usada para Na_2CO_3, excepto que la masa molecular del bórax (381 g/mol) se sustituye por la del Na_2CO_3. Las otras fórmulas se muestran en la documentación de la figura 16.2.

Observe en la figura 16.2 que la desviación estándar relativa en la concentración utilizando TRIS es 0.10% o menor si el volumen de HCl tomado es mayor que 40.00 mL. Para Na_2CO_3, se requerirían más de 50.00 mL de HCl para este nivel de incertidumbre. Para el bórax, cualquier volumen mayor que 26.00 mL sería suficiente.

16A.3 Preparación de disoluciones estándar básicas

El hidróxido de sodio es la base utilizada más comúnmente para preparar disoluciones estándar, aunque también se utilizan hidróxido de potasio e hidróxido de bario. Estas bases no pueden obtenerse con la pureza de un estándar primario y, entonces, todas deben ser estandarizadas después de ser preparadas.

El efecto del dióxido de carbono en las disoluciones estándar básicas

Tanto en disolución como en estado sólido, los hidróxidos de sodio, potasio y bario reaccionan rápidamente con el dióxido de carbono atmosférico para producir el carbonato correspondiente:

$$CO_2(g) + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

Aunque la producción de cada ion carbonato consume dos iones hidróxido, el consumo de dióxido de carbono por una disolución básica (de bases o alcalina) no necesariamente altera la capacidad de combinación para los iones hidronio. Por lo tanto, en el punto final de una valoración que requiere un indicador en el intervalo ácido (como el verde de bromocresol), cada ion carbonato producido a partir de hidróxido de sodio o potasio habrá reaccionado con dos iones hidronio del ácido (véase la figura 16.1):

❮ La absorción de dióxido de carbono por una disolución estandarizada de hidróxido de sodio o potasio conduce a un error sistemático negativo en los análisis en los que se utiliza un indicador en el intervalo básico; en cambio, no hay error sistemático cuando se utiliza un indicador con un intervalo ácido.

$$CO_3^{2-} + 2H_3O^+ \rightarrow H_2CO_3 + 2H_2O$$

Debido a que la cantidad de iones hidronio consumida por esta reacción es idéntica a la cantidad de hidróxido perdido durante la formación del ion carbonato, no hay error derivado de la reacción del hidróxido con CO_2.

Desafortunadamente, la mayoría de las aplicaciones de las disoluciones estándar básicas requieren un indicador que tenga un intervalo de transición básico (fenolftaleína, por ejemplo). En este caso, el ion carbonato ha reaccionado solamente con un ion hidronio cuando se observa el cambio de color del indicador:

$$CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightarrow HCO_3^- + H_2O$$

La concentración efectiva de la base es, por lo tanto, disminuida por la absorción del dióxido de carbono y da como resultado un error sistemático (llamado **error por carbonato**), como se presenta en el ejemplo 16.2.

EJEMPLO 16.2

Se encontró que la concentración de hidróxido en una disolución de NaOH sin carbonato es 0.05118 M inmediatamente después de su preparación. Si exactamente 1.000 L de esta disolución se expone al aire por algún tiempo y absorbe 0.1962 g de CO_2, calcule el error por carbonato relativo que se produciría en la determinación de ácido acético con la disolución contaminada si se utiliza fenolftaleína como indicador.

(continúa)

Solución

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

$$c_{Na_2CO_3} = \frac{0.1962 \text{ g } \cancel{CO_2}}{1.000 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol } \cancel{CO_2}}{44.01 \text{ g } \cancel{CO_2}} \times \frac{1 \text{ mol } Na_2CO_3}{\text{mol } \cancel{CO_2}} = 4.458 \times 10^{-3} \text{ M}$$

La concentración efectiva c_{NaOH} de NaOH para el ácido acético es entonces

$$c_{NaOH} = \frac{0.05118 \text{ mol NaOH}}{\text{L}} - \left(\frac{4.456 \times 10^{-3} \text{ mol } \cancel{Na_2CO_3}}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ mol } \cancel{HOAc}}{\text{mol } \cancel{Na_2CO_3}} \times \frac{1 \text{ mol NaOH}}{\text{mol } \cancel{HOAc}}\right)$$

$$= 0.04672 \text{ M}$$

$$\text{error relativo} = \frac{0.04672 - 0.05118}{0.05118} \times 100\% = -8.7\%$$

En disoluciones estándar básicas, el ion carbonato disminuye la nitidez de los puntos finales y es usualmente removido antes de la estandarización.

PRECAUCIÓN: Las disoluciones concentradas de NaOH (y KOH) son extremadamente corrosivas para la piel. Careta, guantes de goma y ropa protectora **deben usarse todo el tiempo** mientras se trabaja con estas disoluciones.

El agua que está en equilibrio con los componentes atmosféricos contiene únicamente alrededor de 1.5×10^{-5} mol CO_2/L, cantidad que tiene un efecto despreciable en la fuerza de la mayoría de las disoluciones estándar básicas. Como una alternativa se usa la ebullición para remover CO_2 de las disoluciones sobresaturadas de CO_2, el gas en exceso puede ser removido burbujeando aire en el agua durante varias horas. Este proceso se llama burbujeo y produce una disolución que contiene la concentración de equilibrio de CO_2.

El **burbujeo** es el proceso de eliminación de un gas en una disolución burbujeando un gas inerte a través de la disolución.

Los reactivos sólidos utilizados para preparar disoluciones estándar de bases están siempre contaminados por cantidades significativas del ion carbonato. La presencia de este contaminante no provoca un error por carbonato si se utiliza el mismo indicador tanto para la estandarización como para el análisis. Sin embargo, el carbonato causa que disminuya la nitidez de los puntos finales. Por esta razón, usualmente el ion carbonato es removido antes de que la disolución de una base sea estandarizada.

El mejor método para preparar disoluciones de hidróxido de sodio libres de carbonato aprovecha la baja solubilidad del carbonato de sodio en disoluciones concentradas de la base. Una disolución acuosa de aproximadamente 50% de hidróxido de sodio se prepara o se compra de fuentes comerciales. El carbonato de sodio sólido se deja asentar para obtener un líquido claro que se decanta y se diluye para obtener la concentración deseada. Alternativamente, el sólido puede ser removido por filtración al vacío.

El agua que se utiliza para preparar las disoluciones básicas libres de carbonato también debe estar libre de dióxido de carbono. El agua destilada, que a veces es sobresaturada con dióxido de carbono, tiene que hervir brevemente para eliminar el CO_2. El agua se deja enfriar a temperatura ambiente antes de introducir la base, ya que las disoluciones alcalinas calientes absorben rápidamente el dióxido de carbono. El agua desionizada usualmente no contiene cantidades significativas de dióxido de carbono.

Un frasco de polietileno de baja densidad bien tapado por lo general provee una protección adecuada a corto plazo de la absorción del dióxido de carbono atmosférico. Antes de taparlo, el frasco se comprime para minimizar el espacio de aire en el interior. También se debe tener cuidado para mantener el frasco cerrado, excepto durante los periodos breves cuando los contenidos son transferidos a una bureta. Con el tiempo, las disoluciones de hidróxido de sodio ocasionan que los frascos de polietileno se vuelvan quebradizos.

La concentración de una disolución de hidróxido de sodio disminuirá lentamente (0.1 a 0.3% por semana) si la base se almacena en frascos de vidrio. La pérdida de la fuerza es causada por la reacción de la base con el vidrio, formando silicatos de sodio. Por esta razón, las disoluciones estándar básicas no deben guardarse por periodos prolongados (mayores que una o dos semanas) en contenedores de vidrio. Además, las bases no deben guardarse nunca en contenedores de tapón de vidrio, ya que la reacción entre la base y el

tapón puede causar que este último se "congele" después de un periodo breve. Por último, para evitar el mismo tipo de congelación, las buretas con llave de cierre de vidrio deben vaciarse rápidamente y lavarse por completo con agua después de usarlas con disoluciones estándar básicas. La mayoría de las buretas modernas están equipadas con llaves de cierre de teflón, y así no tienen ese problema.

❮ Las disoluciones básicas deben ser guardadas en frascos de polietileno, en lugar de vidrio, debido a la reacción entre las bases y el vidrio. Estas disoluciones nunca deben ser almacenadas en frascos de tapón de vidrio; después de permanecer así por un tiempo, el tapón es a menudo imposible de quitar.

16A.4 La estandarización de bases

Varios estándares primarios excelentes están disponibles para estandarizar bases. La mayoría son ácidos orgánicos débiles que requieren el uso de un indicador con un intervalo de transición básico.

❮ Las disoluciones estándar de bases fuertes no pueden ser preparadas por masa y deben siempre estandarizarse contra un estándar primario ácido.

Biftalato de potasio

El biftalato de potasio (o hidrógeno ftalato de potasio), $KHC_8H_4O_4$, es un estándar primario casi ideal. Es un sólido cristalino no higroscópico con una masa molar relativamente grande (204.2 g/mol). Para la mayoría de los propósitos, puede ser utilizada la sal comercial de grado analítico sin ninguna purificación adicional. Para el trabajo más exacto, el biftalato de potasio (BK) de pureza certificada está disponible en el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de Estados Unidos.

Otros estándares primarios para bases

El ácido benzoico puede obtenerse con pureza de estándar primario y utilizando para la estandarización de bases. El ácido benzoico tiene una solubilidad limitada en agua, por lo que es diluido primero en etanol antes de la dilución en agua y la valoración. Un blanco de reactivos debe realizarse siempre en esta estandarización, ya que el alcohol comercial a veces es ligeramente ácido.

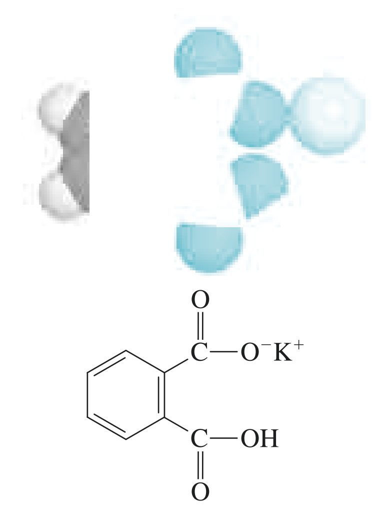
El hidrógeno yodato de potasio, $KH(IO_3)_2$, es un estándar primario excelente con una gran masa molar por mol de protones. Es también un ácido fuerte que puede ser titulado usando prácticamente cualquier indicador con un intervalo de transición de pH entre 4 y 10.

❮ En contraste con todos los estándares primarios para bases, el $KH(IO_3)_2$ tiene la ventaja de ser un ácido fuerte, lo que facilita la elección de un indicador.

16B APLICACIONES TÍPICAS DE LAS VALORACIONES DE NEUTRALIZACIÓN

Las titulaciones de neutralización son utilizadas para determinar las varias especies químicas inorgánicas, orgánicas y biológicas que poseen propiedades ácidas o básicas. Sin embargo, existen también casi tantas aplicaciones en las que el analito es convertido en ácido o base mediante tratamientos químicos adecuados y después son titulados con un estándar de un ácido o base fuertes.

Existen dos tipos principales de puntos finales que son ampliamente utilizados en las valoraciones de neutralización. El primero es un punto final visual basado en indicadores como los descritos en la sección 14A. El segundo es un punto final *potenciométrico* en el que el potencial de un sistema de electrodo vidrio/calomel es determinado con un potenciómetro o medidor de pH o con algún otro aparato de medición de voltaje. El voltaje medido es directamente proporcional al pH. Describiremos los puntos finales potenciométricos en la sección 21G.



Modelo molecular y estructura del biftalato de potasio (o hidrógeno ftalato de potasio).

16B.1 Análisis elemental

Varios elementos importantes que se encuentran en los sistemas orgánicos y biológicos son determinados convenientemente por métodos que incluyen la valoración ácido/base como último paso. Por lo general, los elementos susceptibles a este tipo de análisis son no metales, como carbono, nitrógeno, cloro, bromo, flúor, así como otras especies químicas menos comunes. El pretratamiento convierte el elemento en un ácido o base inorgánicos que es luego titulado. Veamos algunos ejemplos.

❮ Las valoraciones de neutralización se encuentran todavía entre los métodos analíticos más utilizados.

Nitrógeno

El nitrógeno se encuentra en una gran variedad de sustancias de interés en las ciencias de la vida, en la industria y en la agricultura. Los ejemplos incluyen aminoácidos, proteínas, fármacos sintéticos, fertilizantes, explosivos, suelos, suministros de agua potable y colorantes. Por ello, los métodos analíticos para la determinación de nitrógeno, particularmente en sustratos orgánicos, son muy importantes.

Kjeldahl se pronuncia *kiel'dal.* Cientos de miles de determinaciones de nitrógeno por el método de Kjeldahl son realizadas cada año, principalmente para proporcionar una medida del contenido de proteína en carne, granos y alimentos para el ganado.

El método más común para determinar nitrógeno orgánico es el **método de Kjeldahl**, el cual está basado en una valoración de neutralización (véase el artículo 16.1). El procedimiento es sencillo, no requiere equipo especial y es fácilmente adaptable a los análisis rutinarios de un gran número de muestras. El método de Kjeldahl, o alguna de sus modificaciones, es el procedimiento estándar para determinar el contenido de proteínas en granos, carne y materiales biológicos (véase el artículo 16.2 para otros métodos). Dado que la mayoría de las proteínas contienen aproximadamente el mismo porcentaje de nitrógeno, la multiplicación



El método de Kjeldahl fue desarrollado por el químico danés Johan Kjeldahl, quien primero lo describió en 1883 (J. Kjeldahl, *Z. Anal. Chem.*, **1883**, *22*, 366). Cuando trabajaba en el laboratorio Carlsberg, Kjeldahl desarrolló el método para determinar el contenido de proteínas en varios granos utilizados en la elaboración de cerveza.

ARTÍCULO 16.1

Determinación de proteínas totales del suero

La determinación de proteínas totales del suero es una medida importante en la clínica y se utiliza en el diagnóstico del mal funcionamiento del hígado. Aunque el método de Kjeldahl es capaz de indicar una alta precisión y exactitud, es demasiado lento y engorroso para ser utilizado de forma rutinaria en la determinación de proteínas totales del suero. Sin embargo, históricamente el método Kjeldahl ha sido el *método de referencia* con el que se comparan todos los demás métodos. Los métodos que por lo general se emplean son el **método de biuret** y el **método de Lowry**.[4] En el método de biuret se utiliza un reactivo que contiene iones cobre(II) y se forma un complejo violeta entre los iones Cu^{2+} y los enlaces peptídicos. El incremento en la absorción de la radiación visible se utiliza para medir proteínas séricas. El método de biuret puede automatizarse con facilidad. En el método de Lowry, la muestra de suero es pretratada con una disolución alcalina de cobre seguida de un reactivo fenólico. Se desarrolla un color debido a la reducción del ácido fosfotúngstico y del ácido fosfomolíbdico a azul de molibdeno. Tanto el método de biuret como el de Lowry utilizan espectrofotometría (véase el capítulo 26) para mediciones cuantitativas.

ARTÍCULO 16.2

Otros métodos para determinar nitrógeno orgánico

Varios métodos más se utilizan para determinar el contenido de nitrógeno de los materiales orgánicos. En el **método de Dumas**, la muestra se mezcla con polvo de óxido de cobre(II) y se enciende en un tubo de combustión para formar dióxido de carbono, agua, nitrógeno y pequeñas cantidades de óxidos de nitrógeno. Una corriente de dióxido de carbono lleva estos productos a través de un empaque de cobre caliente, el cual reduce los óxidos de nitrógeno a nitrógeno elemental. Esta mezcla se pasa en una bureta de gas llena de hidróxido de potasio concentrado. El único componente no absorbido por la base es el nitrógeno, y su volumen se mide de forma directa.

Un método relativamente nuevo para determinar nitrógeno orgánico empieza con la combustión de la muestra a 1100 °C por pocos minutos para convertir el nitrógeno a óxido nítrico, NO. El ozono se introduce a continuación en la mezcla gaseosa, y éste oxida el óxido nítrico a dióxido de nitrógeno. Esta reacción emite radiación visible (*quimioluminiscencia*). La intensidad de la quimioluminiscencia se mide y es proporcional al contenido de nitrógeno de la muestra. Instrumentos comerciales para este procedimiento están disponibles. La quimioluminiscencia se aborda más adelante, en el capítulo 27.

[4] O. H. Lowry *et al.*, *J. Biol. Chem.*, **1951**, *193*, 265.

de este porcentaje por un factor adecuado (6.25 para carne, 6.38 para productos lácteos y 5.70 para cereales) proporciona el porcentaje de proteína en una muestra.

En el método de Kjeldahl, la muestra es descompuesta en ácido sulfúrico caliente y concentrado para convertir la unión de nitrógeno a ion amonio. La disolución resultante es enfriada, diluida y se hace básica, un proceso que convierte los iones amonio en amoniaco. El amoniaco es destilado de la disolución básica, recolectado en una disolución ácida y determinado por una valoración de neutralización.

El paso crucial en el método de Kjeldahl es la descomposición con ácido sulfúrico; éste oxida el carbono y el hidrógeno en la muestra, en dióxido de carbono y agua. Sin embargo, el destino del nitrógeno depende de su estado de combinación en la muestra original. Los nitrógenos de aminas y amidas son convertidos cuantitativamente en ion amonio. En cambio, los grupos nitro, azo y azoxi son propensos a producir el elemento o sus diversos óxidos, todos los cuales se han perdido desde el medio ácido caliente. Esta pérdida puede evitarse pretratando la muestra con un agente reductor para formar amidas o aminas. En un esquema de prerreducción, el ácido salicílico y el tiosulfato de sodio son añadidos a la disolución de ácido sulfúrico concentrado que contiene a la muestra. Después de un breve periodo, la digestión es realizada en la forma habitual.

$—NO_2$ grupo nitro $—N{=}N—$ grupo azo $—N^+{=}N—$ (con O^-) grupo azoxi

La piridina, los derivados de piridina y algunos otros compuestos aromáticos heterocíclicos son particularmente resistentes a la descomposición total por el ácido sulfúrico. Como consecuencia, tales compuestos tienen rendimientos bajos (véase la figura 5.3), a menos que se tomen precauciones especiales.

El paso de descomposición es frecuentemente el que más tiempo consume en una determinación de Kjeldahl. Algunas muestras pueden requerir periodos de calentamiento superiores a una hora. Se han propuesto numerosas modificaciones del procedimiento original con el objetivo de reducir el tiempo de digestión. En la modificación más utilizada, una sal neutra, como el sulfato de potasio, es añadida para incrementar el punto de ebullición de la disolución de ácido sulfúrico y, por lo tanto, la temperatura a la que ocurre la descomposición. En otra modificación, se añade una disolución de peróxido de hidrógeno después de que la digestión ha descompuesto la mayor parte de la matriz orgánica.

Muchas sustancias catalizan la descomposición de compuestos orgánicos con ácido sulfúrico. Mercurio, cobre y selenio, tanto combinados como en su estado elemental, son efectivos. El mercurio(II), si está presente, debe ser precipitado con sulfuro de hidrógeno antes de la destilación para evitar la retención del amoniaco como un complejo amino-mercurio(II).

El ejemplo 16.3 muestra los cálculos utilizados en el método de Kjeldahl.

EJEMPLO 16.3

Una muestra de 0.7121 g de harina de trigo fue analizada por el método de Kjeldahl. El amoniaco formado por la adición de base concentrada después de la digestión con H_2SO_4 fue destilado en 25.00 mL de HCl 0.04977 M. El exceso de HCl fue titulado por retroceso con 3.97 mL de NaOH 0.04012 M. Calcule el porcentaje de proteína en la harina utilizando el factor 5.70 para cereales.

Solución

$$\text{cantidad de HCl} = 25.00\ \cancel{\text{mL HCl}} \times 0.04977\ \frac{\text{mmol}}{\cancel{\text{mL HCl}}} = 1.2443\ \text{mmol}$$

$$\text{cantidad de NaOH} = 3.97\ \cancel{\text{mL NaOH}} \times 0.04012\ \frac{\text{mmol}}{\cancel{\text{mL NaOH}}} = 0.1593\ \text{mmol}$$

$$\text{cantidad de N} = \text{cantidad de HCl} - \text{cantidad de NaOH} = 1.2443\ \text{mmol} - 0.1593\ \text{mmol} = 1.0850\ \text{mmol}$$

(continúa)

$$\%N = \frac{1.0850 \text{ mmol N} \times \frac{0.014007 \text{ g N}}{\text{mmol N}}}{0.7121 \text{ g muestra}} \times 100\% = 2.1342$$

$$\% \text{ proteína} = 2.1342 \ \% \text{ N} \times \frac{5.70\% \text{ proteína}}{\% \text{ N}} = 12.16$$

Azufre

El azufre en los materiales orgánicos y biológicos es determinado convenientemente por la combustión de la muestra en una corriente de oxígeno. El dióxido de azufre (así como el trióxido de azufre) formado durante la oxidación es recolectado por destilación en una disolución diluida de peróxido de hidrógeno:

El dióxido de azufre en la atmósfera es determinado a menudo por la extracción de una muestra a través de una disolución de peróxido de hidrógeno y posteriormente titulando el ácido sulfúrico que se produce.

$$SO_2(g) + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$$

El ácido sulfúrico es titulado después con una base estándar.

Otros elementos

La **tabla 16.1** enlista otros elementos que pueden ser determinados por métodos de neutralización.

16B.2 Determinación de sustancias orgánicas

Varias especies químicas inorgánicas pueden ser determinadas por valoración con ácidos o bases fuertes. Veamos algunos ejemplos.

Sales de amonio

Las sales de amonio son determinadas convenientemente mediante la conversión a amoniaco por una base fuerte seguida de una destilación. El amoniaco es colectado y titulado como en el método de Kjeldahl.

Nitratos y nitritos

El método que se acaba de describir para las sales de amonio se puede extender a la determinación de nitrato o nitrito inorgánico. Estos iones se reducen primero a ion amonio por la reacción con una aleación 50% Cu, 45% Al y 5% Zn (aleación de Devarda). Los gránulos de la aleación son introducidos en la disolución fuertemente alcalina de la muestra en un matraz de Kjeldahl. El amoniaco se destila después de que la reacción se completa. Una aleación de 60% Cu y 40% Mg (aleación de Arnd) también se ha utilizado como agente reductor.

TABLA 16.1

Análisis elemental basado en valoraciones de neutralización

Elemento	Convertido a	Productos de adsorción o de precipitación	Valoración
N	NH_3	$NH_3(g) + H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O$	Exceso de HCl con NaOH
S	SO_2	$SO_2(g) + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$	NaOH
C	CO_2	$CO_2(g) + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3(s) + H_2O$	Exceso de $Ba(OH)_2$ con HCl
Cl(Br)	HCl	$HCl(g) + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$	NaOH
F	SiF_4	$3SiF_4(g) + 2H_2O \rightarrow 2H_2SiF_6 + SiO_2$	NaOH
P	H_3PO_4	$12H_2MoO_4 + 3NH_4^+ + H_3PO_4 \rightarrow (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3(s) + 12H_2O + 3H^+$	
		$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3(s) + 26OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + 12MoO_4^{2-} + 14H_2O + 3NH_3(g)$	Exceso de NaOH con HCl

Carbonato y mezclas de carbonato

La determinación cualitativa y cuantitativa de los componentes en una disolución que contiene carbonato de sodio, bicarbonato de sodio (o hidrógeno carbonato de sodio o carbonato ácido de sodio) e hidróxido de sodio, tanto solas como en varias mezclas, proveen ejemplos interesantes sobre cómo las valoraciones de neutralización pueden aplicarse para analizar mezclas. No pueden existir más de dos de estos tres componentes en una cantidad apreciable, ya que la reacción eliminaría al tercero. Por ejemplo, mezclar hidróxido de sodio con bicarbonato de sodio resulta en la formación de carbonato de sodio hasta que un reactivo original o el otro (o ambos) se agota. Si el hidróxido de sodio es usado en mayor cantidad, la disolución contendrá carbonato de sodio y bicarbonato de sodio. Si el bicarbonato de sodio se agota, permanecerán el carbonato de sodio y el hidróxido de sodio. Si cantidades equimolares de bicarbonato de sodio y de hidróxido de sodio se mezclan, el soluto principal será el carbonato de sodio.

El análisis de este tipo de mezclas requiere dos valoraciones con un ácido fuerte: una utilizando un indicador de intervalo alcalino (como fenolftaleína) y la otra con un indicador de intervalo ácido (como el verde de bromocresol). La composición de la disolución entonces se deduce a partir de los volúmenes de ácido relativos necesarios para titular volúmenes iguales de la muestra (véase la **tabla 16.2** y la **figura 16.3**). Una vez que se establece la composición de la disolución, el dato del volumen puede utilizarse para determinar la concentración de cada componente en la muestra. El ejemplo 16.4 presenta los cálculos necesarios para analizar una mezcla de carbonato.

El método descrito en el ejemplo 16.4 no es completamente satisfactorio debido a que el cambio en el pH correspondiente al punto final del bicarbonato no es suficiente para dar un cambio de color nítido con un indicador químico (véase la figura 15.5). Debido a esta falta de nitidez, los errores relativos del 1% o mayores son comunes.

La exactitud de los métodos para analizar disoluciones que contienen mezclas de iones carbonato y bicarbonato o iones carbonato e hidróxido puede ser mejorada notablemente mediante el aprovechamiento de la limitada solubilidad del carbonato de bario en disoluciones neutras y básicas. Por ejemplo, en el **método de Winkler** para el análisis de mezclas carbonato/hidróxido, ambos componentes son titulados con un ácido estándar hasta el punto final con un indicador de intervalo ácido, como el verde de bromocresol (el punto final se establece después de que se hierve la disolución para remover el dióxido de carbono). Un exceso no medido de cloruro de bario neutro se añade a continuación a una segunda alícuota de la disolución de la muestra para precipitar el ion carbonato, después de lo cual el ion hidróxido es titulado hasta el punto final de la fenolftaleína. La presencia del carbonato de bario poco soluble no interfiere mientras la concentración del ion bario sea mayor que 0.1 M.

TABLA 16.2

Relaciones de volumen en el análisis de mezclas que contienen iones hidróxido, carbonato y bicarbonato

Componentes en la muestra	Relaciones entre V_f y V_{vbc} en la valoración de un volumen igual de muestra*
NaOH	$V_f = V_{vbc}$
Na_2CO_3	$V_f = \frac{1}{2}V_{vbc}$
$NaHCO_3$	$V_f = 0$; $V_{vbc} > 0$
NaOH, Na_2CO_3	$V_f > \frac{1}{2}V_{vbc}$
Na_2CO_3, $NaHCO_3$	$V_f < \frac{1}{2}V_{vbc}$

* V_f = volumen de ácido necesario para un punto final de feloftaleína; V_{vbc} = volumen de ácido necesario para un punto final de verde de bromocresol

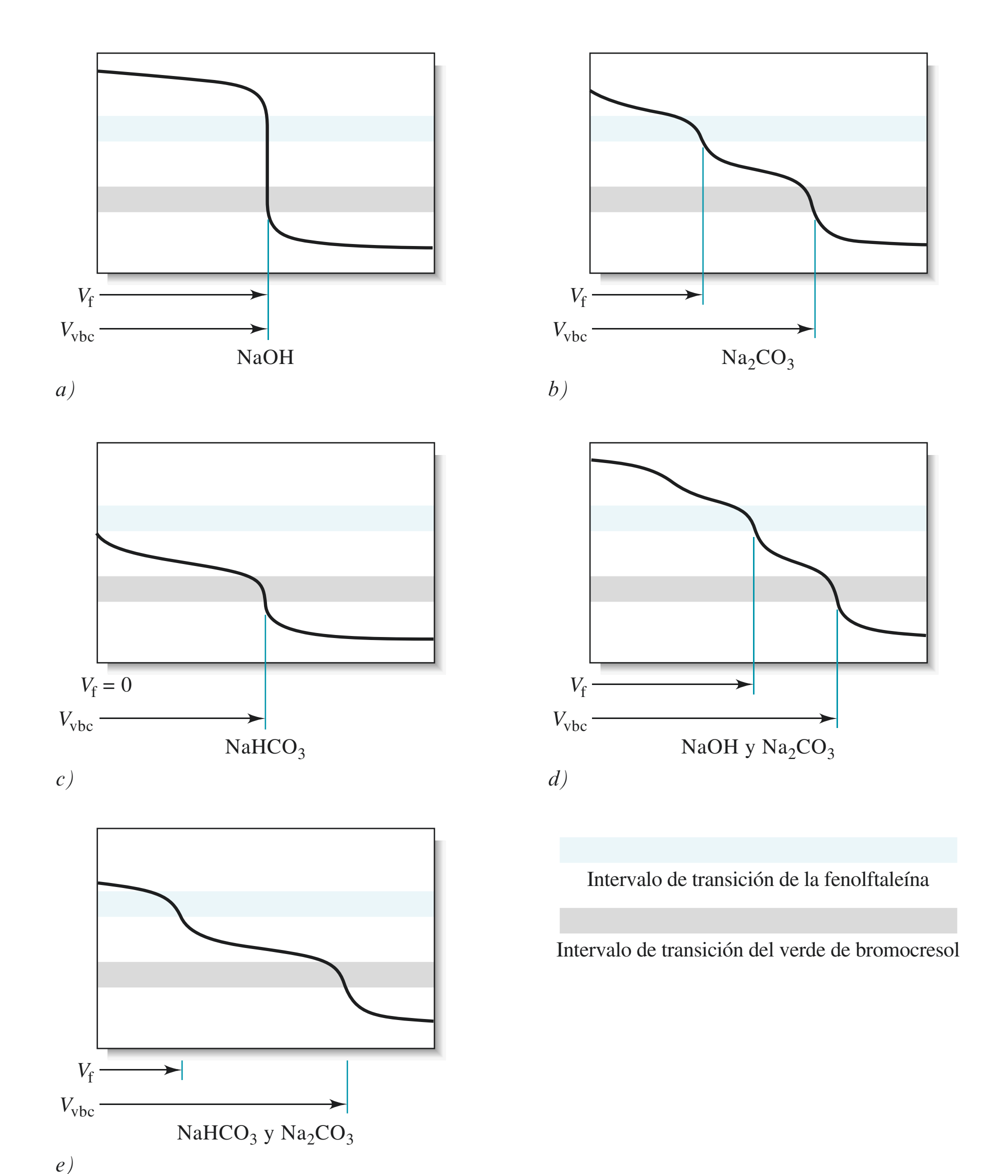


Figura 16.3 Curvas de titulación e intervalos de transición de los indicadores para el análisis de mezclas que contienen iones hidróxido, carbonato y bicarbonato utilizando un ácido fuerte como titulante.

Las mezclas compatibles que contienen dos de los siguientes reactivos también pueden ser analizadas en una manera similar: HCl, H_3PO_4, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, Na_3PO_4 y NaOH.

¿Cómo analizaría una mezcla de HCl y H_3PO_4? ¿Y una mezcla de Na_3PO_4 y Na_2HPO_4? Véase la figura 15.4, curva A.

EJEMPLO 16.4

Una disolución contiene $NaHCO_3$, Na_2CO_3 y NaOH, ya sea solos o en una combinación permisible. La valoración de una alícuota de 50.00 mL hasta el punto final de la fenolftaleína requiere 22.1 mL de HCl 0.100 M. Una segunda alícuota de 50.00 mL requiere 48.4 mL de HCl cuando es titulada hasta el punto final del verde de bromocresol. Determine la composición y las concentraciones molares de los solutos de la disolución original.

Solución

Si la disolución solo contenía NaOH, el volumen de ácido requerido sería el mismo independientemente del indicador (véase la figura 16.3*a*). Del mismo modo, se puede descartar la presencia de Na_2CO_3 solo, ya que la valoración de este compuesto con verde de bromocresol consumiría el doble del volumen de ácido requerido para alcanzar el punto final de la fenolftaleína (véase la figura 16.3*b*). De hecho, la segunda valoración requiere 48.4 mL. Debido a que menos de la mitad de esta cantidad es utilizada en la primera valoración, la

disolución debe contener algo de $NaHCO_3$ además de Na_2CO_3 (véase figura 16.3*e*). Es posible calcular la concentración de los dos componentes.

Cuando se alcanza el punto final de la fenolftaleína, el CO_3^{2-} presente originalmente se convierte a HCO_3^-. Por lo tanto,

$$\text{cantidad de } Na_2CO_3 = 22.1 \text{ mL} \times 0.100 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 2.21 \text{ mmol}$$

La valoración desde el punto final de la fenolftaleína hasta el del verde de bromocresol (48.4 mL − 22.1 mL = 26.3 mL) incluye tanto al bicarbonato presente al inicio como el formado titulando el carbonato. Por lo tanto,

$$\text{cantidad de } NaHCO_3 + \text{cantidad de } Na_2CO_3 = 26.3 \text{ mL} \times 0.100 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 2.63 \text{ mmol}$$

Entonces,

$$\text{cantidad de } NaHCO_3 = 2.63 \text{ mmol} - 2.21 \text{ mmol} = 0.42 \text{ mmol}$$

Las concentraciones molares pueden calcularse de la siguiente manera a partir de estos resultados:

$$c_{Na_2CO_3} = \frac{2.21 \text{ mmol}}{50.0 \text{ mL}} = 0.0442 \text{ M}$$

$$c_{NaHCO_3} = \frac{0.42 \text{ mmol}}{50.0 \text{ mL}} = 0.084 \text{ M}$$

Los iones carbonato y bicarbonato en mezclas pueden ser determinados con precisión titulando primero ambos iones con ácido estándar hasta un punto final de un indicador con intervalo ácido (con ebullición para eliminar el dióxido de carbono). El bicarbonato en una segunda alícuota es convertido a carbonato por una adición de un exceso conocido de base estándar. Después de que un gran exceso de cloruro de bario se introduce, el exceso es titulado con ácido estándar hasta el punto final de la fenolftaleína. La presencia del carbonato de bario sólido no influye en la detección del punto final en ninguno de estos métodos.

16B.3 Determinación de grupos funcionales orgánicos

Las titulaciones de neutralización proveen métodos convenientes para la determinación directa o indirecta de varios grupos funcionales orgánicos. Veremos descripciones breves de los métodos para los grupos más comunes.

Grupos de ácidos carboxílicos y sulfónicos

Los ácidos carboxílicos y sulfónicos son ácidos orgánicos comunes. La mayoría de los ácidos carboxílicos tiene constantes de disociación que van de 10^{-4} a 10^{-6} y, por lo tanto, estos compuestos se titulan fácilmente. Se requiere un indicador que cambie de color en un intervalo básico, como la fenolftaleína.

Muchos ácidos carboxílicos no son lo suficientemente solubles en agua para permitir la titulación directa en disolución acuosa. Cuando hay este problema, el ácido puede disolverse en etanol y titularse en una base acuosa. Alternativamente, el ácido puede disolverse en un exceso de base estándar seguido de una valoración por retroceso con un ácido estándar.

Los ácidos sulfónicos son generalmente ácidos fuertes que se disuelven con facilidad en agua. Una valoración con base estándar puede ser utilizada para esta determinación.

Las valoraciones de neutralización son a menudo utilizadas para determinar las masas equivalentes de ácidos orgánicos purificados (véase el artículo 16.3). Las masas equivalentes sirven como ayuda en la identificación cualitativa de ácidos orgánicos.

La **masa equivalente** de un ácido o de una base es la masa del compuesto que reacciona con, o que contiene, un mol de protones. Por lo tanto, la masa equivalente de KOH (56.11 g/mol) es igual a su masa molar.

$$56.11 \frac{\text{g}}{\text{mol KOH}} \times \frac{1 \text{ mol KOH}}{\text{mol de protones que reaccionan}} = 56.11 \frac{\text{g}}{\text{mol de protones que reaccionan}}$$

Para $Ba(OH)_2$, su masa molar se divide entre 2.

$$171.3 \frac{\text{g}}{\text{mol } Ba(OH)_2} \times \frac{1 \text{ mol } Ba(OH)_2}{\text{2 moles de protones que reaccionan}} = 85.6 \frac{\text{g}}{\text{mol de protones que reaccionan}}$$

ARTÍCULO 16.3

Masas equivalentes de ácidos y bases

La masa equivalente (llamada *peso equivalente* en textos más antiguos) de un participante en una reacción de neutralización es la masa que reacciona con un mol de protones o lo suministra en una *reacción particular*. Por ejemplo, la masa equivalente de H_2SO_4 es la mitad de su masa molar. La masa equivalente de Na_2CO_3 es usualmente la mitad de su masa molar, ya que en la mayoría de las aplicaciones la reacción es

$$Na_2CO_3 + 2H_3O^+ \rightarrow 3H_2O + CO_2 + 2Na^+$$

No obstante, cuando se titula con algunos indicadores, el Na_2CO_3 consume solamente un protón:

$$Na_2CO_3 + H_3O^+ \rightarrow NaHCO_3 + Na^+$$

En este caso, la masa equivalente y la masa molar del Na_2CO_3 es la misma. Estas observaciones muestran que la masa equivalente de un compuesto no puede definirse sin tener una reacción particular en mente (véase el apéndice 7).

Grupos amino

Las aminas alifáticas por lo general tienen constantes de disociación del orden de 10^{-5} y pueden ser tituladas directamente con una disolución de un ácido fuerte. Sin embargo, las aminas aromáticas, así como la anilina y sus derivados, son usualmente muy débiles para la valoración en disoluciones acuosas ($K_b \approx 10^{-10}$). De la misma forma, las aminas cíclicas con carácter aromático, como la piridina y sus derivados, son por lo regular muy débiles para la valoración en disoluciones acuosas. Muchas aminas cíclicas saturadas, como la piperidina, tienden a parecerse a las aminas alifáticas en su comportamiento ácido/base y, por lo tanto, pueden ser tituladas en un medio acuoso. Muchas aminas que son muy débiles para ser tituladas como bases en agua se titulan con facilidad en disolventes no acuosos, como el ácido acético anhidro, que mejoran su basicidad.

Grupos éster

Los grupos éster son usualmente determinados por **saponificación** con una cantidad medida de la base estándar:

$$R_1COOR_2 + OH^- \rightarrow R_1COO^- + HOR_2$$

El exceso de base es después titulado con ácido estándar.

Los ésteres son muy variables en sus índices de saponificación. Algunos requieren varias horas de calentamiento con una base para completar el procedimiento, mientras que unos pocos reaccionan suficientemente rápido de modo que la valoración directa con una base estándar es factible. Por lo regular, el éster se calienta por reflujo con KOH 0.5 M estándar durante una o dos horas. Después de enfriarse, el exceso de base se titula con ácido estándar.

La **saponificación** es el proceso por el cual un éster es hidrolizado en una disolución alcalina para producir un alcohol y una base conjugada. Por ejemplo,

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OCH_3 + OH^- \longrightarrow$$

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—O^- + CH_3OH$$

Grupos hidróxido

Los grupos hidróxido en los compuestos orgánicos pueden ser determinados por esterificación con varios anhídridos de ácidos carboxílicos o cloruros. Los dos reactivos más comunes son el anhídrido acético y el anhídrido ftálico. Con el anhídrido acético, la reacción es

$$(CH_3CO)_2O + ROH \rightarrow CH_3COOR + CH_3COOH$$

Por lo general, la muestra se mezcla con un volumen cuidadosamente medido de anhídrido acético en piridina. Después de calentarla, se añade agua para hidrolizar el anhídrido sin reaccionar de acuerdo con

$$(CH_3CO_2)O + H_2O \rightarrow 2CH_3COOH$$

El ácido acético es entonces titulado con una disolución estándar de hidróxido de sodio o potasio alcohólico. Un blanco es llevado a cabo en el análisis para establecer la cantidad original de anhídrido.

Las aminas, si están presentes, son convertidas cuantitativamente a amidas por el anhídrido acético. Se hace una corrección para esta interferencia potencial con valoración directa de otra porción de la muestra con ácido estándar.

Grupos carbonilo

Muchos aldehídos y cetonas pueden determinarse con una disolución de cloruro de hidroxilamina. La reacción, que produce una oxima, es

$$R_1R_2C{=}O + NH_2OH \cdot HCl \longrightarrow R_1R_2C{=}NOH + HCl + H_2O$$

donde R_2 puede ser hidrógeno. El HCl liberado es titulado con base. Una vez más, las condiciones necesarias para una reacción cuantitativa varían. Típicamente, 30 minutos son suficientes para aldehídos, mientras que muchas cetonas requieren calentarse por reflujo durante una hora o más con el reactivo.

16B.4 Determinación de sales

El contenido total de sal de una disolución puede ser determinado con precisión mediante una valoración ácido/base. La sal es convertida a una cantidad equivalente de un ácido o de una base pasando una disolución que contenga la sal a través de una columna empacada con una resina de intercambio iónico. (Este método es discutido en mayor detalle en la sección 31D.)

Las disoluciones estándar de ácidos o bases también pueden ser preparadas con resinas de intercambio iónico. Una disolución que contenga una masa conocida de un compuesto puro, como cloruro de sodio, es lavada a través de la columna de la resina y diluida a un volumen conocido. La sal libera una cantidad equivalente de ácido o base de la resina. La concentración del ácido o de la base se puede calcular a partir de la masa conocida de la sal original.



Visite **www.cengage.com/chemistry/skoog/fac9***, seleccione el capítulo 16 y vaya a *Web Works* (Tarea en línea). Haga clic en el enlace al resumen del *Lake Champlain Basin Agricultural Watersheds Project* ("Proyecto de Cuencas Agrícolas del Lago Champlain"). También puede descargar el informe final de este proyecto en el segundo enlace en la sección *Web Works* del capítulo 16. En el informe se describe y resume un proyecto para mejorar la calidad del agua en el lago Champlain, en Vermont y Nueva York. Basándose en la lectura de estos documentos, ¿cuál parece ser la primera causa general de la eutroficación del lago Champlain? ¿Qué tipo de industrias son las fuentes de la contaminación? ¿Qué medidas se tomaron para reducir la contaminación? Describa brevemente el diseño experimental utilizado para determinar si estas medidas fueron efectivas. Una de las cantidades medidas en el estudio fue el nitrógeno total de Kjeldahl (NTK). Mencione otras tres cantidades medidas. Explique cómo las mediciones de NTK se relacionan con la contaminación en el lago. Basado sobre las mediciones de NTK y otros datos en el informe, ¿fueron efectivas las medidas para abatir la contaminación? ¿Cuáles son las recomendaciones finales del informe?

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

***16.1** ¿Por qué el ácido nítrico rara vez se utiliza para preparar disoluciones estándar ácidas?

16.2 Describa cómo el Na_2CO_3 grado estándar primario puede ser preparado a partir de $NaHCO_3$ grado estándar primario.

***16.3** Los puntos de ebullición del HCl y del CO_2 son casi el mismo (285 y 278 °C). Explique por qué el CO_2 puede ser removido de una disolución acuosa hirviéndola brevemente, mientras que, en esencia, no hay pérdida de HCl aun después de hervir por una hora o más.

16.4 ¿Por qué es una práctica común hervir la disolución cerca del punto de equivalencia en la estandarización de Na_2CO_3 con ácido?

***16.5** Explique dos razones sobre por qué el $KH(IO_3)_2$ es preferido sobre el ácido benzoico como un estándar primario para una disolución de NaOH 0.010 M.

16.6 ¿Qué tipos de compuestos orgánicos que contengan nitrógeno tienden a dar rendimientos bajos con el método de Kjeldahl, a menos que se tomen precauciones especiales?

***16.7** Describa en pocas palabras la circunstancia donde la concentración de una disolución de hidróxido de sodio aparentemente no se verá afectada por la absorción de dióxido de carbono.

16.8 ¿Cómo prepararía 500 mL de
a) H_2SO_4 0.200 M a partir de un reactivo que tiene una densidad de 1.1539 g/mL y es H_2SO_4 21.8% (p/p)?
b) NaOH 0.250 M del sólido?
c) Na_2CO_3 0.07500 M del sólido puro?

***16.9** ¿Cómo prepararía 2.00 L de
a) KOH 0.10 M del sólido?
b) $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 0.010 M del sólido?
c) HCl 0.150 M a partir de un reactivo que tiene una densidad de 1.0579 g/mL y es HCl 11.50% (p/p)?

16.10 La estandarización de una disolución de hidróxido de sodio con biftalato de potasio (BK) produjo los resultados en la siguiente tabla.

Masa BK, g	0.7987	0.8365	0.8104	0.8039
Volumen de NaOH, mL	38.29	39.96	38.51	38.29

Calcule
a) la concentración molar promedio de la base.
b) la desviación estándar y el coeficiente de variación de los datos.
c) la dispersión de los datos.

***16.11** La concentración de una disolución de ácido perclórico fue establecida por valoración con carbonato de sodio estándar primario (producto: CO_2); se obtuvieron los siguientes datos.

Masa de Na_2CO_3, g	0.2068	0.1997	0.2245	0.2137
Volumen de $HClO_4$, mL	36.31	35.11	39.00	37.54

a) Calcule la concentración molar promedio del ácido.
b) Calcule la desviación estándar y el coeficiente de variación de los datos.
c) Utilice la estadística para decidir si el valor atípico debe ser retenido o rechazado.

16.12 Si 1.000 L de NaOH 0.1500 M fue desprotegido del aire después de la estandarización y absorbió 11.2 mmol de CO_2, ¿cuál es la nueva concentración molar cuando es estandarizado con una disolución estándar de HCl utilizando
a) fenolftaleína?
b) verde de bromocresol?

***16.13** Una disolución de NaOH fue 0.1019 M inmediatamente después de la estandarización. Exactamente 500.0 mL del reactivo se dejaron expuestos al aire por varios días y absorbió 0.652 g de CO_2. Calcule el error relativo por carbonato en la determinación de ácido acético con esta disolución si las valoraciones fueron realizadas con fenolftaleína.

16.14 Calcule la concentración molar de una disolución diluida de HCl si
a) una alícuota de 50.00 mL produjo 0.5902 g of AgCl.
b) la valoración de 25.00 mL de $Ba(OH)_2$ 0.03970 M requirió 17.93 mL del ácido.
c) la valoración de 0.2459 g de Na_2CO_3 estándar primario requirió 36.52 mL del ácido (productos: CO_2 y H_2O).

***16.15** Calcule la concentración molar de una disolución diluida de $Ba(OH)_2$ si
a) 50.00 mL produjeron 0.1791 g de $BaSO_4$.
b) la valoración de 0.4512 g de biftalato de potasio estándar primario (BK) requirieron 26.46 mL de la base.
c) la adición de 50.00 mL de la base a 0.3912 g de ácido benzoico requirió una valoración por retroceso con 4.67 mL de HCl 0.05317 M.

16.16 Sugiera un intervalo de masas de muestra para el estándar primario indicado si se desea utilizar entre 35 y 45 mL de titulante:
a) $HClO_4$ 0.175 M titulado con Na_2CO_3 (producto: CO_2).
b) HCl 0.085 M titulado con $Na_2C_2O_4$.

$$Na_2C_2O_4 \rightarrow Na_2CO_3 + CO$$
$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2$$

c) NaOH 0.150 M titulado con ácido benzoico.
d) $Ba(OH)_2$ 0.050 M titulado con $KH(IO_3)_2$.
e) $HClO_4$ 0.075 M titulado con TRIS.
f) H_2SO_4 0.050 M titulado con $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Reacción:

$$B_4O_7^{2-} + 2H_3O^+ + 3H_2O \rightarrow 4H_3BO_3$$

***16.17** Calcule la desviación estándar relativa en la concentración molar calculada de HCl 0.0200 M si este ácido fue estandarizado con las masas que se encuentran en el ejemplo

16.1 para *a)* TRIS, *b)* Na_2CO_3 y *c)* $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Suponga que la desviación estándar absoluta en la medición de la masa es 0.0001 g y que esta medida limita la precisión de la concentración calculada.

16.18 *a)* Compare las masas del biftalato de potasio (204.22 g/mol), biyodato de potasio (389.91 g/mol) y ácido benzoico (122.12 g/mol) que se necesitan para una estandarización con 30.00 mL de NaOH 0.0400 M.

b) ¿Cuál será la desviación estándar relativa en la concentración molar de la base si la desviación estándar en la medición de la masa en el inciso *a* es 0.002 g y su incertidumbre limita la precisión de los cálculos?

***16.19** Una muestra de 50.00 mL de vino blanco para cenar requirió 24.57 mL de NaOH 0.03291 M para alcanzar el punto final de fenolftaleína. Exprese la acidez del vino en gramos de ácido tartárico ($H_2C_4H_4O_6$; 150.09 g/mol) por 100 mL. (Suponga que dos hidrógenos del ácido son titulados.)

16.20 Una alícuota de 25.0 mL de vinagre fue diluida a 250 mL en un matraz volumétrico. La valoración de alícuotas de 50.0 mL de la disolución diluida requirió un promedio de 35.23 mL de NaOH 0.08960 M. Exprese la acidez del vinagre en términos de porcentaje (m/v) de ácido acético.

***16.21** La valoración de una muestra de 0.7513 g de $Na_2B_4O_7$ impuro requirió 30.79 mL de HCl 0.1129 M (véase el problema 16.16*f* para la reacción). Exprese los resultados de este análisis en términos de porcentaje.

a) $Na_2B_4O_7$.
b) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.
c) B_2O_3.
d) B.

16.22 Una muestra de 0.6915 g de óxido de mercurio(II) impuro se disolvió en un exceso no medido de yoduro de potasio. La reacción fue:

$$HgO(s) + 4I^- + H_2O \rightarrow HgI_4^{2-} + 2OH^-$$

Calcule el porcentaje de HgO en la muestra si la valoración del hidróxido liberado requirió 40.39 mL de HCl 0.1092 M.

***16.23** El contenido de formaldehido de la preparación de un pesticida fue determinado pesando 0.2985 g de la muestra líquida en un matraz que contenía 50 mL de NaOH 0.0959 M y 50 mL de H_2O_2 3%. Tras el calentamiento, se llevó a cabo la siguiente reacción:

$$OH^- + HCHO + H_2O_2 \rightarrow HCOO^- + 2H_2O$$

Después de enfriar, el exceso de la base fue titulado con 22.71 mL de H_2SO_4 0.053700 M. Calcule el porcentaje de HCHO (30.026 g/mol) en la muestra.

16.24 El ácido benzoico extraído de 97.2 g de *ketchup* requirió 12.91 mL en una valoración con NaOH 0.0501 M. Exprese los resultados de este análisis en términos de porcentaje de benzoato de sodio (144.10 g/mol).

***16.25** El componente activo en el Antabus, un medicamento utilizado en el tratamiento del alcoholismo crónico, es disulfuro de tetraetiltiuram (o disulfiram),

$$\begin{array}{c} \quad\;\, S \;\;\; S \\ \quad\;\, \| \;\;\; \| \\ (C_2H_5)_2NCSSCN(C_2H_5)_2 \end{array}$$

(296.54 g/mol). El azufre en una muestra de 0.4169 g de Antabus fue oxidado a SO_2, que fue absorbido en H_2O_2 para dar H_2SO_4. El ácido fue titulado con 19.25 mL de la base 0.04216 M. Calcule el porcentaje del componente activo en la preparación.

16.26 Una muestra de 25.00 mL de una disolución para limpieza doméstica fue diluida a 250.0 mL en un matraz volumétrico. Una alícuota de 50.00 mL de esta disolución requirió 41.27 mL de HCl 0.1943 M para alcanzar el punto final de verde de bromocresol. Calcule el porcentaje masa/volumen de NH_3 en la muestra. (Suponga que la alcalinidad es debida al amoniaco.)

***16.27** Una muestra de 0.1401 g de carbonato purificado fue disuelta en 50.00 mL de HCl 0.1140 M y hervida para eliminar CO_2. La titulación por retroceso del exceso de HCl requirió 24.21 mL de NaOH 0.09802 M. Identifique el carbonato.

16.28 Una disolución diluida de un ácido débil desconocido requirió una valoración con 28.62 mL de NaOH 0.1084 M para alcanzar el punto final de fenolftaleína. La disolución titulada fue evaporada hasta quedar seca por completo. Calcule la masa equivalente del ácido si la masa de la sal de sodio fue de 0.2110 g.

***16.29** Una muestra de 3.00 L de aire de una ciudad fue burbujeado a través de una disolución que contenía 50.00 mL de $Ba(OH)_2$ 0.0116 M, que provocó que el CO_2 en la muestra precipitara como $BaCO_3$. El exceso de base fue titulado por retroceso hasta el punto final de fenolftaleína con 23.6 mL de HCl 0.0108 M. Calcule la concentración de CO_2 en el aire en partes por millón (es decir, mL CO_2/106 mL aire); utilice 1.98 g/L para la densidad de CO_2.

16.30 El aire fue burbujeado a una tasa de 30.0 L/min a través de una trampa que contenía 75 mL de H_2O_2 1% ($H_2O_2 + SO_2 \rightarrow H_2SO_4$). Después de 10.0 minutos, el H_2SO_4 se tituló con 11.70 mL de NaOH 0.00197 M. Calcule la concentración de SO_2 en partes por millón (es decir, mL $SO_2/10^6$ mL aire) si la densidad del SO_2 es de 0.00285 g/mL.

***16.31** La digestión de 0.1417 g de una muestra de un compuesto que contiene fósforo en una mezcla de HNO_3 y H_2SO_4 produjo la formación de CO_2, H_2O y H_3PO_4. La adición de molibdato de amonio produjo un sólido con la composición $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ (1876.3 g/mol). Este precipitado fue filtrado, lavado y disuelto en 50.00 mL de NaOH 0.2000 M.

$$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3(s) + 26OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + 12MoO_4^{2-} + 14H_2O + 3NH_3(g)$$

Después de que se hirvió la disolución para remover el NH_3, el exceso de NaOH fue titulado con 14.17 mL de HCl 0.1741 M hasta el punto final de fenolftaleína. Calcule el porcentaje de fósforo en la muestra.

16.32 Una muestra de 0.9471 g que contenía dimetilftalato, $C_6H_4(COOCH_3)_2$ (194.19 g/mol) y especies químicas no reactivas fue calentado por reflujo con 50.00 mL de NaOH 0.1215 M para hidrolizar los grupos éster (este proceso se llama saponificación).

$$C_6H_4(COOCH_3)_2 + 2OH^- \rightarrow C_6H_4(COO)_2^{2-} + 2CH_3OH$$

Después de que se completa la reacción, el exceso de NaOH fue titulado por retroceso con 24.27 mL de HCl 0.1644 M. Calcule el porcentaje de dimetilftalato en la muestra.

***16.33** La neohetramina, $C_{16}H_{21}ON_4$ (285.37 g/mol), es un antihistamínico común. Una muestra de 0.1247 g que contenía este compuesto fue analizada por el método de Kjeldahl. El amoniaco producido fue recolectado en H_3BO_3; el $H_2BO_3^-$ resultante fue titulado con 26.13 mL de HCl 0.01477 M. Calcule el porcentaje de neohetramina en la muestra.

16.34 El *Manual Merck* indica que 10 mg de guanidina, CH_5N_3, se administran por cada kilogramo de masa corporal para el tratamiento de miastenia gravis. El nitrógeno en una muestra de cuatro tabletas tuvo una masa total de 7.50 g que fueron convertidos a amoniaco por medio de una digestión de Kjeldahl, seguida de una destilación en 100.0 mL de HCl 0.1750 M. El análisis se completó titulando el exceso del ácido con 11.37 mL de NaOH 0.1080 M. ¿Cuántas de estas tabletas representan una dosis adecuada para un paciente que pesa *a)* 45.35 kg, *b)* 68.38 kg y *c)* 124.74 kg?

***16.35** Una muestra de 0.917 g de atún enlatado fue analizada por el método de Kjeldahl. Un volumen de 20.59 mL de HCl 0.1249 M se requirió para titular el amoniaco liberado. Calcule el porcentaje de nitrógeno en la muestra.

16.36 Calcule la masa de proteína en gramos en una lata de atún de 6.50 oz del problema 16.35.

***16.37** Una muestra de 0.5843 g de una planta de preparación de alimento vegetal fue analizada por su contenido de N por el método Kjeldahl: el NH_3 liberado fue recolectado en 50.00 mL de HCl 0.1062 M. El exceso de ácido requirió una valoración por retroceso con 11.89 mL de NaOH 0.0925 M. Exprese los resultados del análisis en términos de

a) %N.
b) %urea, H_2NCONH_2.
c) $\%(NH_4)_2SO_4$.
d) $\%(NH_4)_3PO_4$.

16.38 Una muestra de 0.9325 g de harina de trigo fue analizada por el método de Kjeldahl. El amoniaco formado fue destilado en 50.00 mL de HCl 0.05063 M; se requirió una valoración por retroceso con 7.73 mL de NaOH 0.04829 M. Calcule el porcentaje de proteína en la harina.

***16.39** Una muestra de 1.219 g que contenía $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 y sustancias no reactivas fue diluida a 200 mL en un matraz volumétrico. Una alícuota de 50.00 mL se alcalinizo con una base fuerte y el NH_3 liberado fue destilado en 30.00 mL de HCl 0.08421 M. El exceso de HCl requirió 10.17 mL de NaOH 0.08802 M para su neutralización. Una alícuota de 25.00 mL de la muestra se alcalinizó después de la adición de la aleación de Devarda y el NO_3^- fue reducido a NH_3. El NH_3 tanto de NH_4^+ como de NO_3^- fue destilado en 30.00 mL del ácido estándar y titulado por retroceso con 14.16 mL de la base. Calcule el porcentaje de $(NH_4)_2SO_4$ y NH_4NO_3 en la muestra.

16.40 Una muestra de 1.217 g de KOH comercial contaminada con K_2CO_3 fue disuelta en agua, y la disolución resultante fue diluida a 500.0 mL. Una alícuota de 50.00 mL de esta disolución fue tratada con 40.00 mL de HCl 0.05304 M y hervida para remover CO_2. El exceso de ácido consumió 4.74 mL de NaOH 0.04983 M (indicador: fenolftaleína). Un exceso de $BaCl_2$ neutro fue añadido a otra alícuota de 50.00 mL para precipitar el carbonato como $BaCO_3$. La disolución fue entonces titulada con 28.56 mL del ácido hasta el punto final de la fenolftaleína. Calcule el porcentaje de KOH, K_2CO_3 y H_2O en la muestra, suponiendo que estos son los únicos compuestos presentes.

***16.41** Una muestra de 0.5000 g que contenía $NaHCO_3$, Na_2CO_3 y H_2O fue disuelta y diluida a 250.0 mL. Una alícuota de 25.00 mL fue hervida con 50.00 mL de HCl 0.01255 M. Después de enfriar, el exceso de ácido en la disolución requirió 2.34 mL de NaOH 0.01063 M cuando fue titulado hasta el punto final de la fenolftaleína. Una segunda alícuota de 25.00 mL fue entonces tratada con un exceso de $BaCl_2$ y 25.00 mL de la base. Todo el carbonato precipitado y 7.63 mL de HCl se requirió para titular el exceso de base. Determine la composición de la mezcla.

16.42 Calcule el volumen de HCl 0.06122 M necesario para titular

a) 20.00 mL de Na_3PO_4 0.05555 M hasta un punto final de timolftaleína.
b) 25.00 mL de Na_3PO_4 0.05555 M hasta un punto final de verde de bromocresol.
c) 40.00 mL de una disolución que contiene Na_3PO_4 0.02102 M y Na_2HPO_4 0.01655 M hasta un punto final de verde de bromocresol.
d) 20.00 mL de una disolución que contiene Na_3PO_3 0.02102 M y NaOH 0.01655 M hasta un punto final de timolftaleína.

***16.43** Calcule el volumen de NaOH 0.07731 M necesario para titular

a) 25.00 mL de una disolución que contiene HCl 0.03000 M y H_3PO_4 0.01000 M hasta un punto final de verde de bromocresol.
b) la disolución del inciso *a* hasta un punto final de timolftaleína.

c) 30.00 mL de NaH_2PO_4 0.06407 M hasta un punto final de timolftaleína.

d) 25.00 mL de una disolución que contiene H_3PO_4 0.02000 M y NaH_2PO_4 0.03000 M hasta un punto final de timolftaleína.

16.44 Una serie de disoluciones que contenían NaOH, Na_3AsO_4 y Na_2HAsO_4, solos o en combinaciones compatibles, fue titulada con HCl 0.08601 M. En la siguiente tabla se muestran los volúmenes de ácidos necesarios para titular alícuotas de 25.00 mL de cada disolución hasta un punto final de 1) fenolftaleína y 2) verde de bromocresol. Utilice esta información para deducir la composición de las disoluciones. Además, calcule la masa en miligramos de cada soluto por mililitro de disolución.

	1)	2)
a)	0.00	18.15
b)	21.00	28.15
c)	19.80	39.61
d)	18.04	18.03
e)	16.00	37.37

***16.45** Una serie de disoluciones que contenían NaOH, Na_2CO_3 y $NaHCO_3$, solas o en combinaciones compatibles, fue titulada con HCl 0.1202 M. En la siguiente tabla se muestran los volúmenes de ácido necesarios para titular alícuotas de 25.00 mL de cada disolución hasta el punto final de 1) fenolftaleína y 2) verde de bromocresol. Utilice esta información para deducir la composición de las disoluciones. Además, calcule la masa en miligramos de cada soluto por mililitro de la disolución.

	1)	2)
a)	22.42	22.44
b)	15.67	42.13
c)	29.64	36.42
d)	16.12	32.23
e)	0.00	33.333

16.46 Defina la masa equivalente de *a)* un ácido y *b)* una base.

***16.47** Calcule la masa equivalente de ácido oxálico dihidratado ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, 126.066 g/mol) cuando es titulado hasta un punto final de *a)* verde de bromocresol y *b)* fenolftaleína.

16.48 Una muestra de 10.00 mL de vinagre (ácido acético, CH_3COOH) fue vertida con una pipeta a un matraz, se añadieron dos gotas de fenolftaleína y el ácido fue titulado con NaOH 0.1008 M.

a) Si 45.62 mL de base se requirieron para la valoración, ¿cuál era la concentración molar del ácido acético en la muestra?

b) Si la densidad del ácido acético vertido con pipeta era de 1.004 g/mL, ¿cuál era el porcentaje de ácido acético en la muestra?

16.49 Desafío:

a) ¿Por qué los indicadores son utilizados únicamente en las disoluciones diluidas?

b) Suponga que el rojo de metilo al 0.1% (masa molar 269 g/mol) es utilizado como indicador en una valoración para determinar la capacidad de neutralización de ácidos de un lago en Ohio. Cinco gotas (0.25 mL) de una disolución de rojo de metilo son añadidas a una muestra de 100 mL de agua, y 4.74 mL de ácido clorhídrico 0.01072 M son requeridos para cambiar el indicador al punto medio de su intervalo de transición. Suponga que no hay error del indicador, ¿cuál es la capacidad de neutralización de ácidos del lago expresada en miligramos de bicarbonato de calcio por litro de muestra?

c) Si el indicador inicialmente estaba en su forma ácida, ¿cuál es el error del indicador expresado en porcentaje de la capacidad de neutralización de ácidos?

d) ¿Cuál es el valor correcto de la capacidad de neutralización de ácidos?

e) Enumere cuatro especies químicas distintas de carbonato o bicarbonato que contribuyen a la capacidad de neutralización ácida.

f) Normalmente se supone que las especies químicas distintas del carbonato o del bicarbonato no contribuyen en forma significativa a la capacidad de neutralización de ácidos. Sugiera las circunstancias en las que este supuesto no sea válido.

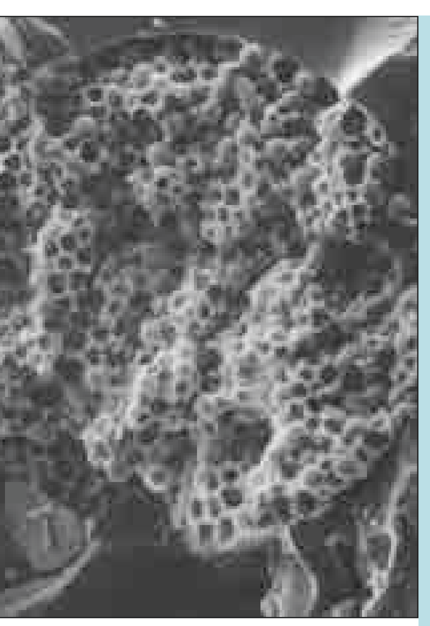
g) Las partículas pueden tener una contribución significativa en la capacidad de neutralización de ácidos. Indique cómo trataría este problema.

h) Explique cómo determinaría por separado la contribución a la capacidad de neutralización de ácidos de las partículas y de las especies químicas solubles.



CAPÍTULO 17

Reacciones y valoraciones complejométricas y de precipitación



© American Chemical Society. Courtesy of R. N. Zare, Stanford University, Chemistry Dept.

Las reacciones complejométricas y de precipitación son importantes en muchas áreas de la ciencia e incluso de la vida, como se discute en este capítulo. La fotografía en blanco y negro es una de esas áreas. Aunque la fotografía digital domina las ventas y es la más popular entre los consumidores, la película fotográfica y sus aplicaciones no han perdido importancia. Aquí se muestran las fotomicrografías de una columna de cromatografía capilar a ×1300 (arriba) y ×4900 (abajo) de aumento. La película fotográfica que se utilizó para la fotografía en blanco y negro consta de una emulsión de AgBr finamente dividido que recubre una tira de polímero. La exposición a la luz que proviene del microscopio electrónico de barrido provoca la reducción de algunos de los iones Ag^+ en átomos de Ag y la oxidación correspondiente de los iones Br^- en átomos de Br. Estos átomos permanecen en la red cristalina de AgBr como defectos invisibles, lo cual se conoce como imagen latente. El revelado reduce muchos más iones Ag^+ en átomos de Ag dentro de los gránulos de AgBr que contienen los átomos de Ag derivados de la imagen latente original. El revelado produce una imagen visible en negativo donde las áreas oscuras de los átomos Ag representan las áreas en que se expuso la película a la luz. El paso de fijación remueve el AgBr no expuesto al formar un compuesto altamente estable, el tiosulfato de plata $[Ag(S_2O_3)_2]^{2-}$. La plata metálica negra en el negativo se mantiene en él.

$$AgBr(s) + 2S_2O_3^{\,2-}(ac) \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}(ac) + Br^-(ac)$$

Después de que se ha fijado el negativo, se produce una imagen proyectando luz a través de este hacia un papel fotográfico. (M. T. Dulay, R. P Kulkarni y R. N. Zare, *Anal. Chem.*, **1988**, 70, 5103, DOI: 10.1021/ac9806456. © American Chemical Society. Cortesía de R. N. Zare, Universidad de Stanford.)



© American Chemical Society. Courtesy of R. N. Zare, Stanford University, Chemistry Dept.

Las reacciones en que se da la formación de complejos son ampliamente utilizadas en la química analítica. Uno de los primeros usos que se les dio fue titular cationes, tema principal de este capítulo. Además, muchos complejos son coloridos o absorben radiación ultravioleta; la formación de estos complejos es, por lo tanto, comúnmente la base para las determinaciones espectrofotométricas (véase el capítulo 26). Algunos complejos son poco solubles y se pueden utilizar en análisis gravimétricos (véase el capítulo 12) o para las valoraciones por precipitación, como se discutirá en este capítulo. Los complejos también se utilizan ampliamente para extraer cationes de un disolvente hacia otro y para redisolver precipitados insolubles. Los reactivos formadores de complejos más útiles son los compuestos orgánicos que contienen varios grupos donadores de electrones que forman enlaces covalentes múltiples con iones metálicos. Los agentes inorgánicos formadores de complejos también se utilizan para controlar la solubilidad, formar especies coloridas o precipitados.

17A FORMACIÓN DE COMPLEJOS

La mayoría de los iones metálicos reacciona con pares de electrones donadores para formar compuestos de coordinación o complejos. La especie donadora, o **ligando**, debe tener al menos un par de electrones no compartidos disponibles para la formación de enlaces. El agua, el amoniaco y los iones haluro son ligandos inorgánicos comunes. De hecho,

la mayoría de los iones metálicos en disolución acuosa también existe como complejos hidratados. Por ejemplo, el cobre(II) en disolución acuosa forma complejos con moléculas de agua para formar especies como el $Cu(H_2O)_4^{2+}$. Cuando estos complejos se escriben en las ecuaciones químicas se simplifican escribiendo el ion metálico como si no estuviera formando ningún complejo Cu^{2+}. Debemos recordar, sin embargo, que la mayoría de los iones metálicos se encuentra como complejos hidratados en disolución acuosa.

Un **ligando** es un ion o una molécula que forma un enlace covalente con un catión o un átomo metálico neutro al donar un par de electrones, que son compartidos por los dos.

El número de enlaces covalentes que tiende a formar un catión con un donador de electrones se denomina **número de coordinación**. Los valores más comunes para los números de coordinación son dos, cuatro y seis. Las especies que se forman como resultado del proceso de coordinación pueden ser eléctricamente positivas, negativas o neutras. Por ejemplo, el cobre(II), que tiene un número de coordinación de cuatro, forma un complejo catiónico con el amoniaco, $Cu(NH_3)_4^{2+}$; un complejo neutro con la glicina, $Cu(NH_2CH_2COO)_2$; y un complejo aniónico con el ion cloruro, $CuCl_4^{2-}$.

Las valoraciones que se basan en la formación de complejos, también llamadas **valoraciones complejométricas**, se han utilizado por más de un siglo. El crecimiento significativo de sus aplicaciones analíticas, basado en una clase particular de complejos de coordinación conocidos como **quelatos**, comenzó en la década de 1940. Un quelato se produce cuando un ion metálico se coordina con dos o más grupos donadores provenientes de un mismo ligando para formar un anillo heterocíclico de cinco o seis miembros. El complejo de cobre y glicina, mencionado en el párrafo anterior, es un buen ejemplo de esto. En este complejo, el cobre se enlaza tanto con el oxígeno del grupo carboxilo como con el nitrógeno del grupo amino:

La palabra **quelato** se deriva de la palabra griega que significa "garra".

$$Cu^{2+} + 2H-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle NH_2}{C}}-\underset{\displaystyle O}{\overset{}{C}}-OH \longrightarrow$$

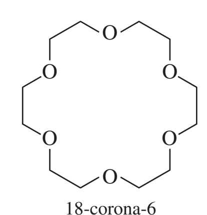
Glicina

$$\begin{matrix} O{=}C - O & & O - C{=}O \\ | & Cu & | \\ H_2C - NH & & NH - CH_2 \end{matrix} \quad + 2H^+$$

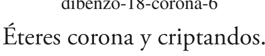
Complejo de Cu^{2+} y glicina.

Un ligando que tiene un solo grupo donador, como el amoniaco, se denomina **monodentado** (un solo diente), mientras que uno como la glicina, que tiene dos grupos disponibles para formar enlaces covalentes, se denomina **bidentado**. También se conocen agentes quelantes tridentados, tetradentados, pentadentados y hexadentados.

La palabra **dentado** deriva de la palabra en latín *dentatus* y significa "que tiene proyecciones parecidas a los dientes".



18-corona-6



dibenzo-18-corona-6

criptando 2,2,2

Éteres corona y criptandos.



Modelo molecular del 18-corona-6. Este éter corona puede formar fuertes complejos con los iones de metales alcalinos. Las constantes de formación de los complejos de Na^+, K^+ y Rb^+ con el 18-corona-6 están en el intervalo de 10^5 a 10^6.

Otro tipo importante de complejos se forma entre los iones metálicos y los compuestos orgánicos cíclicos, conocidos como **macrociclos**. Estas moléculas contienen nueve o más átomos en el ciclo e incluyen por lo menos tres heteroátomos, usualmente oxígeno, nitrógeno o azufre. Los éteres corona, como el 18-corona-6 y el dibenzo-18-corona-6 son ejemplos de macrociclos orgánicos. Algunos compuestos macrocíclicos forman cavidades tridimensionales que solo pueden acomodar los iones metálicos de tamaño adecuado. Los ligandos conocidos como **criptandos** son un ejemplo de estos compuestos. La

selectividad ocurre en gran medida debido al tamaño y a la forma del ciclo o de la cavidad relativa a ese ion metálico, aunque la naturaleza de los heteroátomos y sus densidades electrónicas, la compatibilidad de los átomos donadores con el ion metálico y otros diversos factores también desempeñan funciones importantes.

17A.1 Equilibrio de formación de complejos

La **selectividad** de un ligando por un ion metálico sobre otro se refiere a la estabilidad de los complejos formados. A medida que la constante de formación del complejo metal-ligando se hace mayor, mejora la selectividad del ligando por el metal con relación a complejos similares formados con otros metales.

Las reacciones de formación de complejos involucran un ion metálico M que reacciona con un ligando L para formar un complejo ML, como se muestra en la ecuación 17.1:

$$\mathrm{M} + \mathrm{L} \rightleftharpoons \mathrm{ML} \tag{17.1}$$

donde se han omitido las cargas de los iones para mostrar una ecuación general. Las reacciones de formación de complejos ocurren de manera secuencial y la reacción mostrada arriba generalmente es seguida de reacciones adicionales:

$$\mathrm{ML} + \mathrm{L} \rightleftharpoons \mathrm{ML_2} \tag{17.2}$$

$$\mathrm{ML_2} + \mathrm{L} \rightleftharpoons \mathrm{ML_3} \tag{17.3}$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$\mathrm{ML}_{n-1} + \mathrm{L} \rightleftharpoons \mathrm{ML}_n \tag{17.4}$$

Los ligandos monodentados se agregan invariablemente en una serie de etapas, como se muestra arriba. Con los ligandos multidentados, el número máximo de coordinación del catión se puede satisfacer con uno o varios ligandos agregados. Por ejemplo, el Cu(II), con un número de coordinación máximo de 4, puede formar complejos con el amoniaco, los cuales tienen las siguientes fórmulas: $(CuNH_3)^{2+}$, $(CuNH_3)_2{}^{2+}$,$(CuNH_3)_3{}^{2+}$ y $(CuNH_3)_4{}^{2+}$. Con el ligando bidentado glicina (gly), el cobre forma compuestos con las fórmulas $Cu(gly)^{2+}$ y $Cu(gly)_2{}^{2+}$.

Las constantes de equilibrio para las reacciones complejométricas se escriben, por lo general, como constantes de formación, tal como se discutió en el capítulo 9. Por lo tanto, cada una de las reacciones de la 17.1 a la 17.4 se asocia con una constante de formación secuencial de K_1 a K_4. Por ejemplo, $K_1 = [ML]/[M][L]$, $K_2 = [ML_2]/[ML][L]$, y así sucesivamente. También se puede escribir el equilibrio como la suma de las etapas individuales. Estas tienen constantes de formación globales que se representan con el símbolo β_n. Por lo tanto:

$$\mathrm{M} + \mathrm{L} \rightleftharpoons \mathrm{ML} \qquad \beta_1 = \frac{[\mathrm{ML}]}{[\mathrm{M}][\mathrm{L}]} = K_1 \tag{17.5}$$

$$\mathrm{M} + 2\mathrm{L} \rightleftharpoons \mathrm{ML_2} \qquad \beta_2 = \frac{[\mathrm{ML_2}]}{[\mathrm{M}][\mathrm{L}]^2} = K_1K_2 \tag{17.6}$$

$$\mathrm{M} + 3\mathrm{L} \rightleftharpoons \mathrm{ML_3} \qquad \beta_3 = \frac{[\mathrm{ML_3}]}{[\mathrm{M}][\mathrm{L}]^3} = K_1K_2K_3 \tag{17.7}$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$\mathrm{M} + n\mathrm{L} \rightleftharpoons \mathrm{ML}_n \qquad \beta_n = \frac{[\mathrm{ML}_n]}{[\mathrm{M}][\mathrm{L}]^n} = K_1K_2 \cdots K_n \tag{17.8}$$

Con excepción del primer paso, las constantes de formación globales son el producto de las constantes de formación sucesivas de cada una de las etapas individuales que llevan a la formación del producto.

Para una especie dada como el metal libre M, se puede calcular un valor alfa, que es la fracción de la concentración total del metal en esa forma. Por lo tanto, α_M es la fracción del metal total presente en el equilibrio en la forma de metal libre, α_{ML} es la fracción en la forma ML, y así sucesivamente. Como se deriva en el artículo 17.1, los valores alfa están dados por:

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n} \quad (17.9)$$

$$\alpha_{ML} = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n} \quad (17.10)$$

$$\alpha_{ML_2} = \frac{\beta_2[L]^2}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n} \quad (17.11)$$

$$\alpha_{ML_n} = \frac{\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n} \quad (17.12)$$

ARTÍCULO 17.1

Cálculo de valores alfa para complejos metálicos

Los valores alfa para los complejos metal-ligando se pueden derivar tal como se hizo para los ácidos polifuncionales en la sección 15H. Los alfa se definen como:

$$\alpha_M = \frac{[M]}{c_M}; \quad \alpha_{ML} = \frac{[ML]}{c_M};$$

$$\alpha_{ML_2} = \frac{[ML_2]}{c_M}; \quad \alpha_{ML_n} = \frac{[ML_n]}{c_M}$$

La concentración total de metal c_M puede escribirse como:

$$c_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \cdots + [ML_n]$$

A partir de las constantes de formación globales (ecuaciones 17.5 a 17.8), las concentraciones de los complejos pueden expresarse en términos de la concentración de metal libre [M] para dar:

$$c_M = [M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \cdots + \beta_n[M][L]^n$$
$$= [M]\{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \cdots + \beta_n[L]^n\}$$

Ahora, α_M puede encontrarse de la siguiente manera:

$$\alpha_M = \frac{[M]}{c_M} = \frac{[M]}{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \cdots + \beta_n[M][L]^n}$$
$$= \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n}$$

Note que la forma a la derecha es la ecuación 17.9. Se puede encontrar α_{ML} a partir de:

$$\alpha_{ML} = \frac{[ML]}{c_M} = \frac{\beta_1[M][L]}{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \cdots + \beta_n[M][L]^n}$$
$$= \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n}$$

Esta última forma de la ecuación es idéntica a la ecuación 17.10. Los otros valores de alfa en las ecuaciones 17.11 y 17.12 pueden encontrarse de la misma manera.

Hay que hacer notar que estas expresiones son análogas a las expresiones α que se describieron para los ácidos y bases polifuncionales, con la excepción de que las ecuaciones en este caso están escritas en términos de equilibrio de formación, mientras que aquellas para los ácidos y bases polifuncionales están escritas en términos de equilibrio de

disociación. Además, la variable maestra es la concentración de ligando [L] en lugar de la concentración de ion hidronio. Los denominadores son los mismos para cada valor α. Las gráficas de los valores α en función de p[L] se conocen como **diagramas de distribución**.

Resumen de hoja de cálculo En el primer ejercicio del capítulo 9 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, se calculan los valores α para los complejos $Cu(II)/NH_3$ y se utilizan para construir diagramas de distribución. También se calculan los valores α para el sistema $Cd(II)/Cl^-$.

17A.2 Formación de especies insolubles

En los casos discutidos en la sección previa, los complejos que se forman son solubles en disolución. La adición de ligandos a un ion metálico, sin embargo, puede resultar en especies insolubles, como el conocido precipitado de níquel-dimetilglioxima. En muchos casos, los complejos intermediarios sin carga en el esquema de formación por etapas pueden ser poco solubles, mientras que la adición de más moléculas de ligando produce la aparición de especies solubles. Por ejemplo, añadir Cl^- a Ag^+ produce la aparición del precipitado insoluble AgCl. Al añadir un exceso de Cl^- produce las especies solubles $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{2-}$ y $AgCl_4^{3-}$.

A diferencia de los equilibrios de formación de complejos, los cuales se tratan de manera común como reacciones de formación, los equilibrios de solubilidad se tratan de manera normal como reacciones de disociación, como se discute en el capítulo 9. En general, para la sal poco soluble M_xA_y en una disolución saturada, se puede escribir:

$$M_xA_y(s) \rightleftharpoons xM^{y+}(ac) + yA^{x-}(ac) \qquad K_{ps} = [M^{y+}]^x[A^{x-}]^y \tag{17.13}$$

donde K_{ps} es el producto de solubilidad. Por lo tanto, para el BiI_3, el producto de solubilidad de escribe como $K_{ps} = [Bi^{3+}][I^-]^3$.

La formación de complejos solubles se puede utilizar para controlar la concentración de iones metálicos libres en disolución y de esta manera controlar su reactividad. Por ejemplo, se puede prevenir que un ion metálico precipite o tome parte en otra reacción al formar un complejo estable que disminuya la concentración del ion metálico libre en la disolución. El control de la solubilidad mediante la formación de complejos también se utiliza para separar un ion metálico de otro. Si el ligando es capaz de protonarse como se discute en la siguiente sección, se puede lograr un control aún más grande al combinar la formación de complejos con el ajuste del pH.

17A.3 Ligandos que pueden protonarse

El equilibrio de formación de complejos puede complicarse por reacciones secundarias que involucran al metal o al ligando. Estas reacciones secundarias hacen posible ejercer cierto control adicional sobre los complejos que se forman. Los metales pueden formar complejos con ligandos distintos al ligando de interés. Si estos complejos son fuertes, se puede prevenir de manera efectiva la formación de complejos con el ligando de interés. Los ligandos también pueden estar involucrados en reacciones secundarias. Uno de los ejemplos más comunes de reacciones secundarias es el de los ligandos que se pueden protonar; esto ocurre cuando el ligando es un ácido débil o la base conjugada de un ácido débil.

Formación de complejos con ligandos protonables

Considere el caso de la formación de complejos solubles entre el metal M y el ligando L, donde el ligando L es la base conjugada de un ácido poliprótico capaz de formar HL, H_2L,… H_nL para los cuales se han omitido de nuevo las cargas para generalizar. Añadir un ácido a la disolución que contiene M y L reduce la concentración de L libre disponible para formar complejos con M y, por lo tanto, disminuye la efectividad de L como

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

agente formador de complejos (principio de Le Chatelier). Por ejemplo, los iones férricos (Fe^{3+}) forman complejos con el oxalato ($C_2O_4{}^{2-}$, el cual se abrevia ox^{2-}) con fórmulas $[Fe(ox)]^+$, $[Fe(ox)_2]^-$ y $[Fe(ox)_3)]^{3-}$. El oxalato se puede protonar para formar Hox^- y H_2ox. En disolución básica, donde la mayoría del oxalato presente se encuentra en la forma ox^{2-} antes de formar complejos con el Fe^{3+}, los complejos hierro/oxalato son muy estables. Sin embargo, añadir ácido provoca la protonación del ion oxalato, el cual a su vez provoca la disociación de los complejos férricos.

Para un ácido diprótico, como el ácido oxálico, la fracción del total de especies que contienen oxalato en cualquier forma, ox^{2-}, Hox^- y H_2ox, está dada por un valor alfa (véase la sección 15H). Dado que:

$$c_T = [H_2ox] + [Hox^-] + [ox^{2-}] \tag{17.14}$$

se pueden escribir los valores alfa, α_0, α_1 y α_2, como:

$$\alpha_0 = \frac{[H_2ox]}{c_T} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \tag{17.15}$$

$$\alpha_1 = \frac{[Hox^-]}{c_T} = \frac{K_{a1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \tag{17.16}$$

$$\alpha_2 = \frac{[ox^{2-}]}{c_T} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \tag{17.17}$$

Dado que el interés principal es conocer la concentración de oxalato libre, el valor más importante es el valor de α más alto, en este caso α_2. A partir de la ecuación 17.17, se puede escribir:

$$[ox^{2-}] = c_T\alpha_2 \tag{17.18}$$

Note que, a medida que la disolución se vuelve más ácida, dominan los primeros dos términos en el denominador de la ecuación 17.17, y tanto α_2 como la concentración de oxalato libre disminuyen. Cuando la disolución es muy básica, domina el último término, α_2 se vuelve casi igual a la unidad y $[ox^{2-}] \approx c_T$, indicando que casi todo el oxalato está en la forma de ox^{2-} en disolución básica.

Constantes de formación condicionales

Para tomar en cuenta el efecto del pH en la concentración de ligando libre en una reacción de formación de complejos, es útil introducir una **constante de formación condicional** o **constante de formación efectiva**. Estas son constantes de equilibrio dependientes de pH que aplican únicamente a un determinado valor de pH. Para la reacción de Fe^{3+} con oxalato, por ejemplo, se puede escribir la constante de formación K_1 para el primer complejo de la siguiente manera:

$$K_1 = \frac{[Fe(ox)^+]}{[Fe^{3+}][ox^{2-}]} = \frac{[Fe(ox)^+]}{[Fe^{3+}]\alpha_2 c_T} \tag{17.19}$$

Para un valor particular de pH, α_2 es constante, y se pueden combinar K_1 y α_2 para producir una nueva constante condicional K'_1:

$$K'_1 = \alpha_2 K_1 = \frac{[Fe(ox)^+]}{[Fe^{3+}]c_T} \tag{17.20}$$

El uso de constantes condicionales simplifica en gran medida los cálculos, ya que por lo general c_T se conoce o se puede calcular con facilidad, pero la concentración de ligando libre no se determina tan fácilmente. Las constantes de formación globales, valores β, para los complejos superiores, $[Fe(ox)_2]-$ y $[Fe(ox)_3]^3-$, también se pueden escribir como constantes condicionales.



Resumen de hoja de cálculo Los ligandos que se pueden protonar se tratan en el capítulo 9 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry,* 2a. ed.* Se calculan los valores alfa y las constantes condicionales de formación.

17B VALORACIONES CON AGENTES INORGÁNICOS COMPLEJOMÉTRICOS

Las reacciones de formación de complejos tienen muchos usos en la química analítica. Uno de los usos más antiguos, que todavía se usa ampliamente, es en las **valoraciones (o titulaciones) complejométricas**. En estas valoraciones los iones metálicos reaccionan con un ligando apropiado para formar un complejo, y el punto de equivalencia se determina por un indicador o un método instrumental apropiado. La formación de complejos solubles inorgánicos no se utiliza ampliamente para las valoraciones, pero la formación de precipitados, en especial con nitrato de plata como titulante, es la base de muchas determinaciones importantes discutidas en la sección 17B.2.

17B.1 Valoraciones complejométricas

Las curvas de valoración complejométrica son generalmente una gráfica de $pM = -\log[M]$ en función del volumen de titulante adicionado. En las valoraciones complejométricas, el ligando es el titulante y el ion metálico es el analito, aunque en ocasiones los papeles se invierten. Como se verá más adelante, muchas valoraciones de precipitación utilizan el ion metálico como el titulante. Los ligandos inorgánicos más simples son monodentados, lo que puede llevar a la formación de complejos de baja estabilidad y a puntos finales indistintos en la valoración. Como titulantes, los ligandos multidentados, de manera particular aquellos que tienen cuatro o seis grupos donadores, tienen dos ventajas sobre sus contrapartes monodentadas. Primera, su reacción con los cationes es más completa y, por lo tanto, producen puntos finales más nítidos. Segunda, generalmente reaccionan con los iones metálicos en un proceso de un solo paso, mientras que la formación de complejos con ligandos monodentados comúnmente involucra dos o más especies intermedias (recuerde las ecuaciones 17.1 a 17.4).

Los ligandos tetradentados o hexadentados son mucho mejores titulantes que los ligandos con menos grupos donadores debido a que sus reacciones con cationes son más completas y también a que tienden a formar complejos 1:1.

La ventaja de una reacción en un solo paso se ilustra en la curva mostrada en la **figura 17.1**. Cada una de las valoraciones mostradas involucra una reacción que tiene una constante de equilibrio global de 10^{20}. La curva *A* se calculó para una reacción donde un ion metálico M con un número de coordinación de cuatro reacciona con un ligando tetradentado D para formar el complejo MD (por conveniencia, de nuevo se omiten las cargas para ambos reactivos). La curva *B* es para una reacción de M con un ligando bidentado hipotético B para producir MB_2 en dos etapas. La constante de formación para

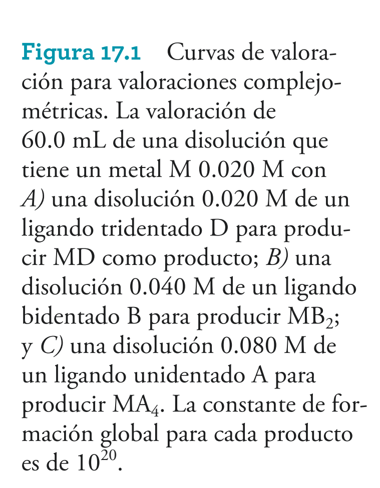


Figura 17.1 Curvas de valoración para valoraciones complejométricas. La valoración de 60.0 mL de una disolución que tiene un metal M 0.020 M con *A)* una disolución 0.020 M de un ligando tridentado D para producir MD como producto; *B)* una disolución 0.040 M de un ligando bidentado B para producir MB_2; y *C)* una disolución 0.080 M de un ligando unidentado A para producir MA_4. La constante de formación global para cada producto es de 10^{20}.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

ARTÍCULO 17.2

Determinación de cianuro de hidrógeno en desagües de plantas de acrilonitrilo

El acrilonitrilo, $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N$, es un químico muy importante en la producción de poliacrilonitrilo. Este termoplástico se moldea en delgados hilos y se teje en telas sintéticas como el orlón, acrilán y creslán. Aunque las fibras acrílicas ya no se producen en los Estados Unidos, muchos países aún las elaboran. El cianuro de hidrógeno es una impureza en los desagües de las plantas que llevan acrilonitrilo acuoso. El cianuro se determina comúnmente por medio de una valoración con $AgNO_3$. La reacción de valoración es:

$$Ag^+ + 2CN^- \rightarrow Ag(CN)_2^-$$

Para determinar el punto final de la valoración, la muestra acuosa se mezcla con una disolución básica de yoduro de potasio antes de comenzar la valoración. Antes de alcanzar el punto de equivalencia, el cianuro se encuentra en exceso y toda la Ag^+ está formando complejos. Tan pronto como todo el cianuro ha reaccionado, el exceso inicial de Ag^+ provoca que aparezca una turbidez permanente en la disolución debido a la formación de un precipitado de AgI de acuerdo con la siguiente reacción:

$$Ag^+ + I^- \rightarrow AgI(s)$$

la primera etapa es de 10^{12} y para la segunda, de 10^8. La curva *C* involucra un ligando monodentado, A, que forma MA_4 en cuatro pasos con constantes de formación sucesivas de 10^8, 10^6, 10^4 y 10^2. Estas curvas demuestran que se puede obtener un punto final más nítido cuando la reacción se lleva a cabo en un solo paso. Por esta razón, los ligandos multidentados se usan de manera preferente en las valoraciones complejométricas.

La valoración complejométrica con un ligando monodentado más utilizada es la valoración de cianuro con nitrato de plata, un método introducido por Liebig en la década de 1850. Este método involucra la formación de $Ag(CN_2)^-$ soluble, como se discute en el artículo 17.2. En la **tabla 17.1** se enlistan otros agentes inorgánicos capaces de formar complejos, así como sus aplicaciones.



Resumen de hoja de cálculo La valoración complejométrica de Cd(II) con Cl^- se considera en el capítulo 9 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.* Se utiliza un método por ecuación maestra.

17B.2 Valoraciones de precipitación

Las valoraciones de precipitación se basan en reacciones que producen compuestos iónicos de solubilidad limitada. La volumetría por precipitación es una de las técnicas analíticas más antiguas, creada a mediados del siglo XIX. Sin embargo, la baja velocidad a la que se forman muchos precipitados limita el número de agentes precipitantes que se pueden utilizar en las

TABLA 17.1

Valoraciones típicas que forman complejos inorgánicos

Titulante	Analito	Observaciones
$Hg(NO_3)_2$	Br^-, Cl^-, SCN^-, CN^-, tiourea	Los productos son complejos neutros de Hg(II); se utilizan diferentes indicadores
$AgNO_3$	CN^-	El producto es $Ag(CN)_2^-$; el indicador es I^-; se titula hasta la aparición de la primera turbidez por el AgI
$NiSO_4$	CN^-	El producto es $Ni(CN)_4^{2-}$; el indicador es AgI; se titula hasta la aparición de la primera turbidez por el AgI
KCN	Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}	Los productos son $Cu(CN)_4^{2-}$, $Hg(CN)_2$ y $Ni(CN)_4^{2-}$; se utilizan diferentes indicadores

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

valoraciones a unos cuantos. La discusión se limita a los reactivos precipitantes más utilizados y de mayor importancia, el nitrato de plata que se usa para la determinación de halógenos, aniones parecidos a halógenos, mercaptanos, ácidos grasos y varios aniones inorgánicos divalentes. Las valoraciones con nitrato de plata se llaman comúnmente **valoraciones argentométricas**.

Las formas de las curvas de valoración

Las curvas de valoración para las reacciones de precipitación se calculan de manera completamente análoga a los métodos descritos en la sección 14B para las valoraciones que involucran ácidos y bases fuertes. La única diferencia es que el producto de solubilidad del precipitado se sustituye por la constante del producto iónico del agua. La mayoría de los indicadores para las valoraciones argentométricas responden a cambios en las concentraciones de iones plata. Debido a esta respuesta, las curvas de valoración para las reacciones de precipitación consisten usualmente de una gráfica de pAg en función del volumen de reactivo de plata (comúnmente $AgNO_3$). El ejemplo 17.1 ilustra la manera en que se obtienen funciones p para la región del punto de preequivalencia, para la región del punto de postequivalencia y el punto de equivalencia para una valoración típica por precipitación.

EJEMPLO 17.1

Calcule la concentración de ion plata en términos de pAg durante la valoración de 50.00 mL de NaCl 0.05000 M con $AgNO_3$ 0.1000 M después de la adición de los siguientes volúmenes de reactivo: *a)* en la región del punto de preequivalencia a 10.00 mL, *b)* en el punto de equivalencia (25.00 mL), *c)* después del punto de equivalencia a 26.00 mL. Para el AgCl, $K_{ps} = 1.82 \times 10^{-10}$.

Solución

***a)* Datos del punto de preequivalencia**

A los 10.00 mL, $[Ag^+]$ es muy pequeña y no se puede calcular a partir de consideraciones estequiométricas, pero la concentración molar de cloruro, c_{NaCl} se puede obtener fácilmente. La concentración del equilibrio de cloruro es esencialmente igual a c_{NaCl}.

$$[Cl^-] \approx c_{NaCl} = \frac{\text{no. original de mmol de } Cl^- - \text{no. de mol de } AgNO_3 \text{ añadidos}}{\text{volumen total de disolución}}$$

$$= \frac{(50.00 \times 0.05000 - 10.00 \times 0.1000)}{50.00 + 10.00} = 0.02500 \text{ M}$$

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{0.02500} = 7.28 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$pAg = -\log(7.28 \times 10^{-9}) = 8.14$$

Se pueden obtener puntos adicionales en la región de preequivalencia de la misma manera. Los resultados para cálculos de este tipo se muestran en la segunda columna de la **tabla 17.2.**

TABLA 17.2

Cambios en pAg durante la valoración de Cl^- con una disolución estándar de $AgNO_3$

Volumen de $AgNO_3$	pAg	
	50.00 mL de NaCl 0.0500 M con $AgNO_3$ 0.1000 M	**50.00 mL de NaCl 0.005 M con $AgNO_3$ 0.0100 M**
10.00	8.14	7.14
20.00	7.59	6.59
24.00	6.87	5.87
25.00	4.87	4.87
26.00	2.88	3.88
30.00	2.20	3.20
40.00	1.78	2.78

***b)* Punto de equivalencia pAg**
En el punto de equivalencia, $[Ag^+] = [Cl^-]$, y $[Ag^+][Cl^-] = K_{ps} = 1.82 \times 10^{-10} = [Ag^+]^2$

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1.82 \times 10^{-10}} = 1.35 \times 10^{-5}$$
$$pAg = -\log(1.35 \times 10^{-5}) = 4.87$$

***c)* Región después del punto de equivalencia**
A 26.00 mL de $AgNO_3$, Ag^+ está en exceso; por lo tanto:

$$[Ag^+] = c_{AgNO_3} = \frac{(26.00 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.05000)}{76.00} = 1.32 \times 10^{-3}\ M$$

$$pAg = -\log(1.32 \times 10^{-3}) = 2.88$$

Se obtienen resultados adicionales en la región después del punto de equivalencia de la misma manera y se muestran en la tabla 17.2. La curva de valoración también se puede derivar a partir de las ecuaciones de balance de carga, como se mostró para una valoración ácido/base en el artículo 14.1.

Efecto de la concentración en las curvas de valoración

El efecto de la concentración de reactivo y analito en una curva de valoración se puede observar en los datos de la tabla 17.2 y en las dos curvas mostradas en la **figura 17.2**. Con $AgNO_3$ 0.1000 M (curva *A*), el cambio en pAg en la región del punto de equivalencia es grande, aproximadamente de 2 unidades de pAg. Con el reactivo a 0.01000 M, el cambio es de casi 1 unidad de pAg, aunque sigue siendo pronunciado. Un indicador que produce una señal en el intervalo de 4.0 a 6.0 pAg debe producir un error mínimo para la disolución más fuerte. Para la disolución de cloruro más diluida (curva *B*), el cambio en pAg

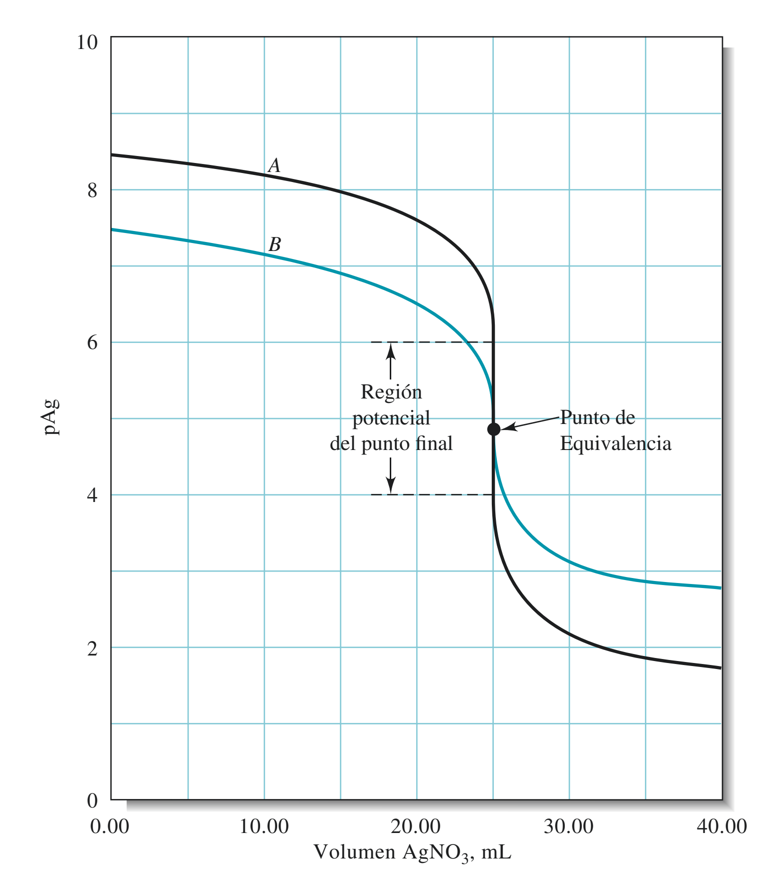


Figura 17.2 Curva de valoración para *A)*, 50.00 mL de NaCl 0.05000 M titulado con $AgNO_3$ 0.1000 M y *B)*, 50.00 mL de NaCl 0.00500 M titulado con $AgNO_3$ 0.01000 M. Note que la nitidez del corte (punto de inflexión)en el punto final es mayor para la disolución más concentrada.

en la región del punto de equivalencia estaría fuera para un volumen de reactivo relativamente grande (~3 mL como se muestra con las líneas punteadas en la figura), por lo que determinar el punto final con exactitud sería imposible. El efecto aquí es análogo al que se ilustró en la figura 14.4 para las valoraciones ácido/base.

Efecto de la reacción completa sobre las curvas de valoración

Se puede derivar una relación útil al sacar el logaritmo negativo en ambos lados de la expresión del producto de solubilidad. Por lo tanto, para el cloruro de plata,

$$-\log K_{ps} = -\log([Ag^+][Cl^-]) = -\log[Ag^+] - \log[Cl^-]$$

$$pK_{ps} = pAg + pCl$$

Esta expresión es parecida a la expresión ácido-base para pK_w.

$$pK_w = pH + pOH$$

La **figura 17.3** ilustra el efecto del producto de solubilidad en la nitidez del punto final para valoraciones con nitrato de plata 0.1 M. Note que el cambio en pAg en el punto de equivalencia se hace mayor a medida que los productos de solubilidad se hacen menores, esto es, a medida que hay una reacción más completa entre el analito y el nitrato de plata. Al escoger un indicador que cambie de color en la región en que pAg tiene valores de 4 a 6, debería ser posible titular los iones cloruro con error mínimo. Note que los iones que forman precipitados con productos de solubilidad mayores que 10^{-10} no producen puntos finales satisfactorios.

Curvas de valoración para mezclas de aniones

Los métodos desarrollados en el ejemplo 17.1 para construir curvas de valoración de precipitación se pueden extrapolar a mezclas que forman precipitados de diferentes solubilidades. Para ilustrar, considere 50.00 mL de una disolución que tiene ion yoduro 0.0500 M y ion cloruro 0.0800 M titulados con nitrato de plata 0.1000 M. La curva para las etapas iniciales de esta valoración es idéntica a la curva para el yoduro mostrada en la figura 17.3 debido a que el cloruro de plata, con su producto de solubilidad mucho mayor, no empieza a precipitarse hasta que ya está avanzada la valoración.

Es interesante determinar cuánto yoduro se precipita antes de que se formen cantidades apreciables de cloruro de plata. Con la aparición de una mínima cantidad de cloruro de plata sólido, se aplican las expresiones del producto de solubilidad para ambos precipitados, y se dividen una entre la otra para obtener una relación muy útil:

$$\frac{K_{ps}(AgI)}{K_{ps}(AgCl)} = \frac{\cancel{[Ag^+]}[I^-]}{\cancel{[Ag^+]}[Cl^-]} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{1.82 \times 10^{-10}} = 4.56 \times 10^{-7}$$

$$[I^-] = (4.56 \times 10^{-7})[Cl^-]$$

A partir de esta relación, se puede observar que la concentración de yoduro disminuye a una pequeña fracción de la concentración de ion cloruro antes de que el cloruro de plata comience a precipitarse. Por lo tanto, para fines prácticos, el cloruro de plata se forma

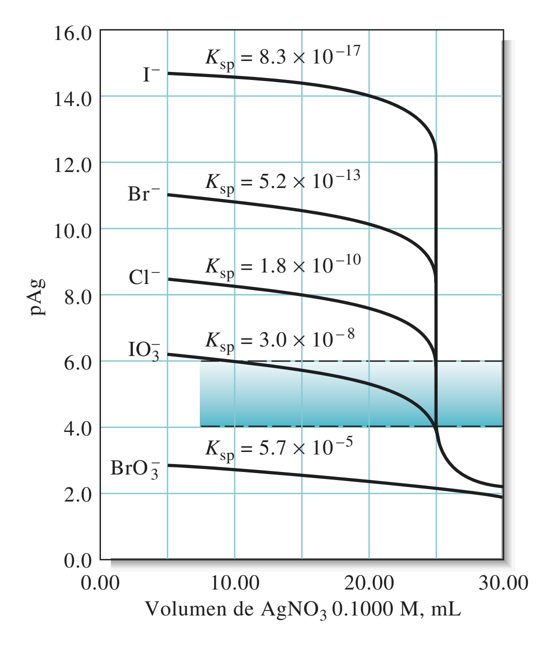


Figura 17.3 Efecto de la reacción completa sobre las curvas de valoración de precipitación. Para cada curva, 50.00 mL de una disolución 0.0500 M del anión se titularon con $AgNO_3$ 0.1000 M. Note que los valores más pequeños de K_{ps} producen cortes (puntos de inflexión) más nítidos en el punto final.

únicamente después de añadir 25.00 mL de titulante en esta valoración. En este punto, la concentración de ion cloruro es de aproximadamente:

$$c_{Cl^-} \approx [Cl^-] = \frac{50.00 \times 0.0800}{50.00 + 25.00} = 0.0533 \text{ M}$$

Sustituyendo en la ecuación previa, se obtiene:

$$[I^-] = 4.56 \times 10^{-7}[Cl^-] = 4.56 \times 10^{-7} \times 0.0533 = 2.43 \times 10^{-8} \text{ M}$$

El porcentaje de yoduro sin precipitar en este punto se puede calcular como sigue:

$$\text{cantidad de } I^- \text{ sin precipitar} = (75.00 \cancel{\text{mL}})(2.43 \times 10^{-8} \text{mmol } I^-/\cancel{\text{mL}}) = 1.82 \times 10^{-6} \text{mmol}$$

$$\text{cantidad original de } I^- = (50.00 \cancel{\text{mL}})(0.0500 \text{ mmol}/\cancel{\text{mL}}) = 2.50 \text{ mmol}$$

$$\text{porcentaje de } I^- \text{ sin precipitar} = \frac{1.82 \times 10^{-6}}{2.50} \times 100\% = 7.3 \times 10^{-5}\%$$

Por lo tanto, a aproximadamente 7.3×10^{-5} por ciento del punto de equivalencia para el yoduro, no se forma cloruro de plata. Hasta este punto, la curva de valoración no se distingue de la curva de valoración para el yoduro solo, como se muestra en la **figura 17.4**. Los puntos para la primera parte de la curva de valoración, mostrados con una línea sólida, se calcularon con esta base.

Sin embargo, a medida que el ion cloruro comienza a precipitarse, el decremento rápido en pAg termina abruptamente a un nivel que se puede calcular a partir del producto de solubilidad para el cloruro de plata y la concentración calculada de cloruro (0.0533 M):

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}(\text{AgCl})}{[Cl^-]} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{0.0533} = 3.41 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$\text{pAg} = -\log(3.41 \times 10^{-9}) = 8.47$$

El fin repentino del incremento nítido de $[Ag^+]$ se puede observar claramente en la figura 17.4 a un pAg = 8.47. Adiciones posteriores de nitrato de plata disminuyen la concentración de ion cloruro, y la curva se convierte entonces en la valoración para el ion cloruro.

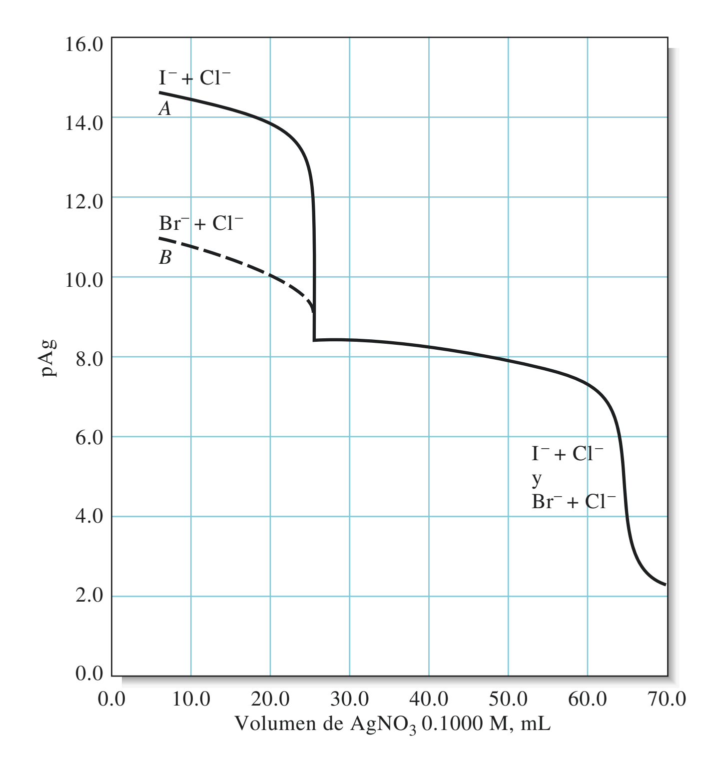


Figura 17.4 Curvas de valoración para 50.00 mL de una disolución de Cl^- 0.0800 M y I^- o Br^- 0.0500 M.

Por ejemplo, después de añadir 30.00 mL de titulante:

$$c_{Cl^-} = [Cl^-] = \frac{50.00 \times 0.0800 + 50.00 \times 0.0500 - 30.00 \times 0.100}{50.00 + 30.00} = 0.0438\,M$$

En esta expresión, los dos primeros términos en el numerador representan el número de milimoles de cloruro y yoduro, respectivamente, y el tercer término es el número de milimoles de titulante. Por lo tanto:

$$[Ag^+] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{0.0438} = 4.16 \times 10^{-9}\,M$$

$$pAg = 8.38$$

Los datos restantes para esta curva se pueden calcular en la misma manera en que se calcularían para una curva de cloruro solo.

La curva *A* en la figura 17.4, que representa la curva de valoración para la mezcla cloruro/yoduro mencionada anteriormente, es una curva compuesta formada por las curvas individuales para las dos especies aniónicas. Dos puntos de equivalencia son evidentes. La curva *B* es la curva de valoración para una mezcla de iones bromuro y cloruro. Note que el cambio asociado con el primer punto de equivalencia se hace menos diferente a medida que las solubilidades de los dos precipitados se aproximan una a la otra. En la valoración de bromuro/cloruro, los valores iniciales de pAg son más bajos que en la valoración de yoduro/cloruro debido a que la solubilidad del bromuro de plata es más grande que la del yoduro de plata. Sin embargo, después del primer punto de equivalencia, donde el ion cloruro está siendo titulado, las dos curvas de valoración son idénticas.

Las curvas de valoración similares a las de la figura 17.4 se pueden obtener de manera experimental midiendo el potencial de un electrodo de plata sumergido en una disolución del analito (véase la sección 21C). Estas curvas se pueden utilizar entonces para determinar la concentración de cada uno de los iones en las mezclas de dos iones haluro.

Puntos finales para las valoraciones argentométricas

Los puntos finales químicos, potenciométricos y amperométricos se utilizan en las valoraciones con nitrato de plata. En esta sección se describe uno de los métodos que utilizan indicadores químicos. En las valoraciones potenciométricas, la diferencia de potencial entre un electrodo de plata y un electrodo de referencia se mide en función del volumen del titulante. Se obtiene curvas de valoración similares a las que se muestran en las figuras 17.2, 17.3 y 17.4. Las valoraciones potenciométricas se discuten en la sección 21C. En las valoraciones amperométricas se mide la corriente generada entre un par de electrodos de plata y se grafica en función del volumen del titulante. Los métodos amperométricos se consideran en la sección 23B.4.

Los indicadores químicos producen un cambio de color o en algunas ocasiones la aparición o desaparición de turbidez en la disolución que está siendo titulada. Los requerimientos que necesita cumplir un indicador para usarse en valoraciones por precipitación son: *1)* el cambio de color debe ocurrir dentro de un intervalo limitado de la función p del titulante o del analito y *2)* el cambio de color debe ocurrir dentro de la porción con mayor punto de inflexión de la curva de valoración para el analito. Por ejemplo, en la figura 17.3 se observa que la valoración de yoduro con cualquier indicador que provea una señal en el intervalo de pAg de 4.0 a 12.0 debe generar un punto final satisfactorio. Note que, en contraste, la señal del punto final para la valoración de cloruro estaría limitada a un intervalo de pAg de 4.0 a 6.0.

El método Volhard. El método Volhard es uno de los métodos argentométricos más comunes. En este método, los iones plata se titulan con una disolución estándar del ion tiocianato:

$$Ag^+ + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN(s)$$

El hierro(III) funciona como indicador. La disolución se vuelve roja cuando se añade el mínimo exceso de ion tiocianato debido a la formación de $Fe(SCN)^{2+}$.

La aplicación más importante del método Volhard es la determinación indirecta de iones haluro. Un exceso medido de una disolución estándar de nitrato de plata se añade a la muestra, y el exceso de plata se determina por valoración por retroceso con una disolución estándar de tiocianato. El ambiente fuertemente ácido de la valoración Volhard representa una ventaja única sobre los otros métodos de valoración de iones haluro debido a que iones como el carbonato, oxalato y arsenito no provocan interferencias. Las sales de plata de estos iones son solubles en medio ácido pero son ligeramente solubles en medio neutro.

El cloruro de plata es más soluble que el tiocianato de plata. Como resultado, en la determinación de cloruro empleando el método de Volhard, la reacción:

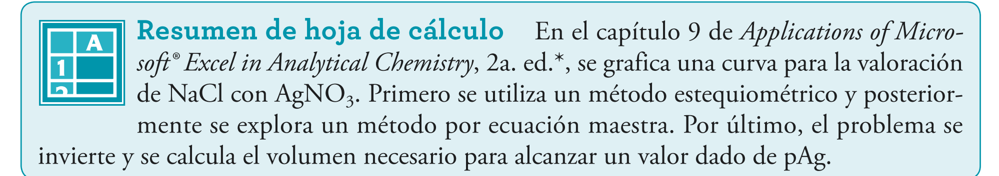
$$AgCl(s) + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN(s) + Cl^-$$

ocurre de manera significativa cerca del punto final de la valoración por retroceso. Esta reacción provoca que el punto final se desvanezca y que el ion tiocianato se consuma en exceso. Para el ion cloruro, los bajos resultados que se obtienen pueden ser superados filtrando el cloruro de plata antes de comenzar la valoración por retroceso. La filtración no es necesaria para otros haluros debido a que forman sales de plata que son menos solubles que el tiocianato de plata.

Otros métodos argentométricos. En el **método de Mohr**, el cromato de sodio funciona como indicador para la valoración argentométrica de los iones cloruro, bromuro y cianuro. Los iones plata reaccionan con el cromato para formar el cromato de plata (Ag_2CrO_4) que es un precipitado rojo ladrillo que se forma en la región del punto de equivalencia. El método de Mohr se utiliza poco en la actualidad debido a que el Cr(VI) es cancerígeno.

El **método de Fajans** utiliza un **indicador de adsorción**, que es un compuesto orgánico que se adsorbe o desorbe de la superficie del sólido en una valoración de precipitación. Idealmente, la adsorción o desorción ocurre cerca del punto de equivalencia y produce no solo un cambio de color sino también la transferencia de color desde la disolución al sólido o viceversa.

Los indicadores de adsorción fueron descritos primero por K. Fajans, químico polaco, en 1926. Las valoraciones que involucran indicadores de adsorción son rápidas, exactas y confiables, pero su aplicación se limita a unas cuantas valoraciones de precipitación en las que se forman precipitados coloidales rápidamente.



Resumen de hoja de cálculo En el capítulo 9 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, se grafica una curva para la valoración de NaCl con $AgNO_3$. Primero se utiliza un método estequiométrico y posteriormente se explora un método por ecuación maestra. Por último, el problema se invierte y se calcula el volumen necesario para alcanzar un valor dado de pAg.

17C AGENTES ORGÁNICOS COMPLEJOMÉTRICOS

Existen distintos agentes orgánicos complejométricos que se han vuelto importantes en la química analítica debido a su sensibilidad inherente y a su selectividad potencial para reaccionar con iones metálicos. Los reactivos orgánicos son particularmente útiles para precipitar metales, en la formación de enlaces con metales de tal manera que previenen interferencias, para extraer metales de un disolvente hacia otro y para formar complejos que absorben luz útiles en determinaciones espectrofotométricas. Los reactivos orgánicos más útiles forman quelatos con los iones metálicos.

Muchos reactivos orgánicos son útiles para convertir iones metálicos en formas que pueden ser extraídas fácilmente desde agua hacia una fase orgánica inmiscible. Las extracciones se utilizan ampliamente para separar metales de interés de iones potencialmente interferentes o para conseguir un efecto concentrador al transferir los iones metálicos hacia una fase de menor volumen. Las extracciones se pueden aplicar a cantidades de metal menores, a diferencia de las precipitaciones, y evitan los problemas asociados con la coprecipitación. Las separaciones por extracción se consideran en la sección 31C.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

TABLA 17.3

Reactivos orgánicos para extraer metales

Reactivo	Iones metálicos extraídos	Disolventes
8-hidroxiquinolona	Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, muchos otros	Agua → Cloroformo ($CHCl_3$)
Difeniltiocarbazona (ditizona)	Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, muchos otros	Agua → $CHCl_3$ o CCl_4
Acetilacetona	Fe^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, U(VI), muchos otros	Agua → $CHCl_3$, CCl_4, o C_6H_6
Ditiocarbamato de pirrolidina de amonio	Metales de transición	Agua → Metil isobutil cetona
Tenoiltrifluoroacetona	Ca^{2+}, Sr^{2+}, La^{3+}, Pr^{3+} otras tierras raras	Agua → Benceno
Dibenzo-18-corona-6	Metales alcalinos, algunos alcalinotérreos	Agua → Benceno

Muchos de los agentes orgánicos complejométricos más utilizados para extracciones se muestran en la **tabla 17.3**. Normalmente, algunos de estos agentes forman especies insolubles con iones metálicos en disolución acuosa. Sin embargo, en las aplicaciones de extracción, la solubilidad del quelato metálico en la fase orgánica evita que el complejo precipite en la fase acuosa. En muchos casos, el pH de la fase acuosa se utiliza para alcanzar algo de control sobre el proceso de extracción ya que la mayoría de las reacciones dependen del pH, como se muestra en la ecuación 17.21.

$$n\text{HX}(org) + \text{M}^{n+}(ac) \rightleftharpoons \text{MX}_n(org) + n\text{H}^+(ac) \tag{17.21}$$

Otra aplicación importante de los agentes orgánicos complejométricos se basa en su capacidad de formar complejos estables que unen un metal y evitan que interfiera en una determinación. Dichos agentes complejométricos se llaman **agentes enmascarantes** y se discuten en la sección 17D.8. Los agentes orgánicos complejométricos también se utilizan ampliamente en determinaciones espectrofotométricas de iones metálicos (véase el capítulo 26). En este caso, el complejo metal-ligando es colorido o absorbe radiación ultravioleta. Los agentes orgánicos complejométricos también se usan comúnmente en las determinaciones electroquímicas y en la espectrometría de fluorescencia.

17D VALORACIONES CON ÁCIDOS AMINOCARBOXÍLICOS

Las aminas terciarias que contienen ácidos carboxílicos como grupos funcionales forman quelatos de gran estabilidad con muchos iones metálicos.[1] Gerold Schwarzenbach, un químico suizo, reconoció su potencial como reactivos analíticos en 1945. Desde su trabajo original, investigadores alrededor del mundo han descrito aplicaciones para estos compuestos en la determinación volumétrica de la mayoría de los metales en la tabla periódica.

17D.1 Ácido etilendiaminotetraacético (EDTA)

El ácido etilendiaminotetraacético, que también es llamado ácido (etilendinitrilo) tetraacético y que comúnmente se abrevia como EDTA, es el titulante complejométrico más utilizado. El EDTA tiene la siguiente fórmula estructural:

```
HOOC—H2C                      CH2—COOH
        \                    /
         N—CH2—CH2—N
        /                    \
HOOC—H2C                      CH2—COOH
```

Fórmula estructural del EDTA

[1]Véase por ejemplo, R. Pribil, *Complejometría aplicada,* Nueva York: Pergamon, 1982; A. Ringbom y E. Wanninen, en *Tratado de química analítica,* 2a. ed., I. M. Kolthoff y P. J. Elving, eds., parte I, vol. 2, cap. 11, Nueva York: Wiley, 1979.

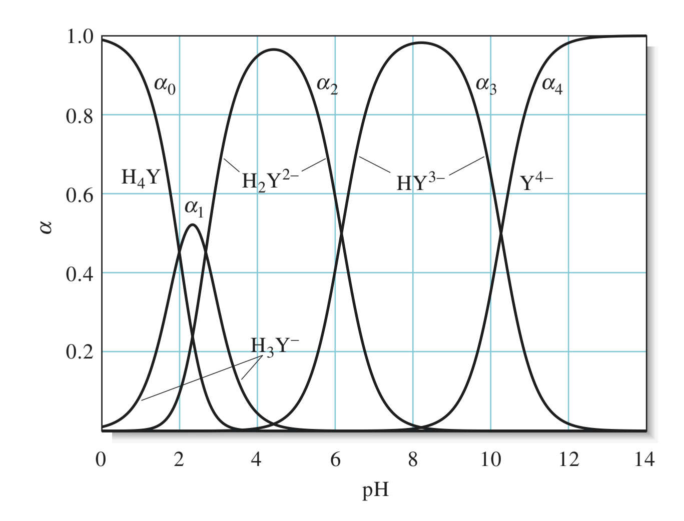


Figura 17.5 Composición de las disoluciones de EDTA en función del pH. Note que la forma completamente protonada H_4Y es el componente mayoritario solo en disoluciones muy ácidas (pH $<$ 3). A lo largo del intervalo de pH de 3 a 10, las especies H_2Y^{2-} y HY^{3-} son las que predominan. La forma completamente desprotonada Y^{4-} es el componente más abundante únicamente en disoluciones muy básicas (pH $>$ 10).

La molécula de EDTA tiene seis sitios potenciales para unir un ion metálico: los cuatro grupos carboxilo y los dos grupos amino, cada uno con un par de electrones no compartido. Por lo tanto, el EDTA es un ligando hexadentado.

El EDTA, un ligando hexadentado, se encuentra entre los reactivos titrimétricos más importantes y más utilizados.

Propiedades ácidas del EDTA

Las constantes de disociación para los grupos ácidos del EDTA son $K_1 = 1.02 \times 10^{-2}$, $K_2 = 2.14 \times 10^{-3}$, $K_3 = 6.92 \times 10^{-7}$ y $K_4 = 5.50 \times 10^{-11}$. Note que las dos primeras constantes son del mismo orden de magnitud. Esta similitud sugiere que los dos protones involucrados se disocian en lados opuestos de la molécula que es relativamente larga. Dado que los protones están a varios átomos de distancia, la carga negativa que resulta de la primera disociación no tiene gran influencia en la remoción del segundo protón. Note, sin embargo, que las constantes de disociación para los otros dos protones son mucho más pequeñas y diferentes una de la otra. Estos protones están más cercanos a los iones carboxilato cargados negativamente que se producen por las disociaciones de los primeros dos protones y, por lo tanto, son más difíciles de remover del ion debido a atracciones electrostáticas.

Las varias especies de EDTA con frecuencia se abrevian como H_4Y, H_3Y^-, H_2Y^{2-}, HY^{3-} y Y^{4-}. El artículo 17.3 describe las especies de EDTA y muestra sus fórmulas estructurales. La **figura 17.5** ilustra la manera en que las cantidades relativas de estas cinco especies varían en función del pH. Note que la especie H_2Y^- predomina en el intervalo de pH de 3 a 6.

ARTÍCULO 17.3

Especies presentes en una disolución de EDTA

Cuando se disuelve en agua, el EDTA se comporta como un aminoácido, como la glicina (véanse los artículos 14.5 y 15.2). Con el EDTA, sin embargo, se forma un zwitterion doble, el cual tiene la estructura mostrada en la figura 17A.1*a*. Note que la carga neta en esta especie es cero y que contiene cuatro protones ácidos, dos asociados con los dos grupos carboxilo y los otros dos asociados con los grupos amino. Para simplificar, usualmente se abrevia el doble zwitterion como H_4Y, donde Y^{4-} es la forma completamente desprotonada de la figura 17A.1*e*. El primero y segundo pasos en el proceso de disociación involucran la pérdida sucesiva de protones de los dos ácidos carboxílicos; el tercero y cuarto pasos involucran la disociación de los grupos amino protonados. Las fórmulas estructurales de H_3Y^-, H_2Y^{2-} y HY^{3-} se muestran en la **figura 17A.1*b*, *c*** y ***d***.

(continúa)

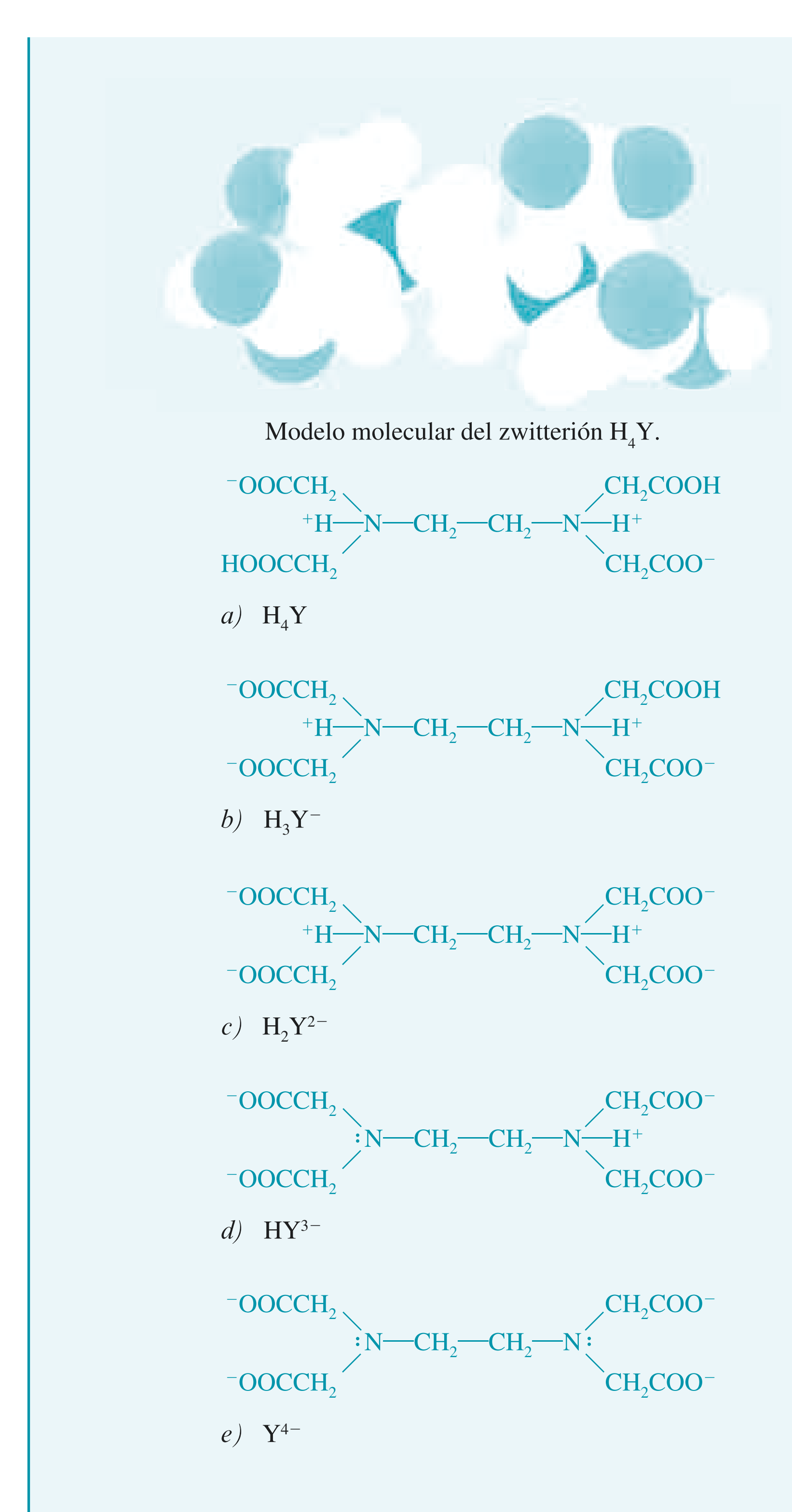


Figura 17A.1 Estructura de H_4Y y sus productos de disociación. Note que la especie protonada completamente H_4Y existe como un doble zwitterion con los nitrógenos de los grupos amino y los dos grupos ácidos carboxílicos protonados. Los dos primeros protones se disocian de los grupos carboxilo, mientras que los últimos dos se disocian de los grupos amino.

Reactivos para las valoraciones con EDTA

El ácido libre H_4Y y el dihidrato de la sal de sodio, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, están disponibles comercialmente con calidad de reactivos. El ácido libre puede servir como estándar primario después de que se ha secado por varias horas de 130 ºC a 145 ºC. Sin embargo, el ácido libre no es muy soluble en agua y debe ser disuelto en una pequeña cantidad de base para disolverse por completo.

❮ Las disoluciones estándar de EDTA se pueden preparar disolviendo cantidades cuidadosamente pesadas de $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ y diluyendo hasta la marca en un matraz volumétrico.

De manera más común, el dihidrato, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, se utiliza para preparar disoluciones estándar. Bajo condiciones atmosféricas normales, el dihidrato contiene 0.3% de humedad además del agua de hidratación estequiométrica. Para todos los tipos de trabajo, salvo los más exactos, este exceso es lo suficientemente reproducible para permitir usar una masa corregida de la sal en la preparación directa de una disolución estándar. Si es necesario, el dihidrato puro se puede preparar secando a 80 ºC por varios días en una atmósfera con 50% de humedad relativa. De manera alternativa, se puede preparar una concentración aproximada y después estandarizarla contra un estándar primario de $CaCO_3$.

Muchos compuestos que están químicamente relacionados con el EDTA también se han investigado. Dado que estos no parecen ofrecer ventajas significativas, se va a limitar la discusión a las propiedades y aplicaciones del EDTA.

❮ El ácido nitrilotriacético (NTA) es el segundo ácido amino-policarboxílico más común utilizado en valoraciones. Es un agente quelante tetradentado y tiene la siguiente estructura:

Fórmula estructural del NTA.

17D.2 Complejos de EDTA y iones metálicos

Las disoluciones de EDTA son particularmente valiosas como titulantes debido a que el EDTA *se combina con iones metálicos en una relación 1:1 independientemente de la carga del catión.* Por ejemplo, los complejos de plata y aluminio se forman por las reacciones:

$$Ag^+ + Y^{4-} \rightleftharpoons AgY^{3-}$$

$$Al3^+ + Y^{4-} \rightleftharpoons AlY^-$$

❮ En general, se puede escribir la reacción del anión EDTA con un ion metálico M^{n+} como $M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+}$.

El EDTA es un reactivo notable no solo porque forma quelatos con todos los cationes sino también porque la mayoría de estos quelatos son lo suficientemente estables para las valoraciones. Esta gran estabilidad es sin duda el resultado de los múltiples sitios que pueden formar complejos dentro de la molécula, los cuales dan origen a estructuras de jaula en las cuales el catión está rodeado eficientemente y está aislado de las moléculas de disolvente. Una de las estructuras comunes para los complejos metal/EDTA se muestra en la **figura 17.6**. La habilidad del EDTA para formar complejos con un metal es responsable de su extendido uso como conservadores de alimentos y en muestras biológicas, como se discute en el artículo 17.4.

Figura 17.6 Estructura de un complejo metal/EDTA. Note que el EDTA se comporta aquí como un ligando hexadentado, ya que los seis átomos donadores están involucrados en los enlaces con el catión metálico divalente.

TABLA 17.4

Constantes de formación para los complejos de EDTA

Cation	K_{MY}*	log K_{MY}	Cation	K_{MY}	log K_{MY}
Ag^+	2.1×10^7	7.32	Cu^{2+}	6.3×10^{18}	18.80
Mg^{2+}	4.9×10^8	8.69	Zn^{2+}	3.2×10^{16}	16.50
Ca^{2+}	5.0×10^{10}	10.70	Cd^{2+}	2.9×10^{16}	16.46
Sr^{2+}	4.3×10^8	8.63	Hg^{2+}	6.3×10^{21}	21.80
Ba^{2+}	5.8×10^7	7.76	Pb^{2+}	1.1×10^{18}	18.04
Mn^{2+}	6.2×10^{13}	13.79	Al^{3+}	1.3×10^{16}	16.13
Fe^{2+}	2.1×10^{14}	14.33	Fe^{3+}	1.3×10^{25}	25.1
Co^{2+}	2.0×10^{16}	16.31	V^{3+}	7.9×10^{25}	25.9
Ni^{2+}	4.2×10^{18}	18.62	Th^{4+}	1.6×10^{23}	23.2

*Las constantes son válidas a 20 °C y a una fuerza iónica de 0.1.
Fuente: G. Schwarzenbach, *Valoraciones complejométricas*, Londres: Chapman y Hall, 1957, p.8.

La **tabla 17.4** enlista las constantes de formación K_{MY} para algunos complejos comunes de EDTA. Note que la constante se refiere al equilibrio que involucra las especies completamente desprotonadas Y^{4-} con el ion metálico:

$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+} \qquad K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \tag{17.22}$$

17D.3 Cálculos de equilibrio que involucran EDTA

Una curva de valoración para la reacción de un catión M^{n+} con EDTA consiste en una gráfica de pM (pM $= -\log[M^{n+}]$ en función del volumen de reactivo. En la etapa temprana de la valoración, los valores de pM se calculan fácilmente al asumir que la concentración de equilibrio de M^{n+} es igual a su concentración analítica, la cual se encuentra a partir de datos estequiométricos.

ARTÍCULO 17.4

EDTA como conservador

Algunas trazas de iones metálicos pueden catalizar eficientemente la oxidación aerobia de muchos compuestos presentes en los alimentos y en muestras biológicas (por ejemplo, las proteínas en la sangre). Para prevenir dichas reacciones de oxidación, es importante activar o incluso remover esas trazas de iones metálicos. Las comidas procesadas pueden absorber trazas de iones metálicos rápidamente mientras están en contacto con varios recipientes metálicos durante las etapas de preparación. El EDTA es un excelente conservador para los alimentos y es un ingrediente común en alimentos procesados como la mayonesa, los aderezos de ensalada y los aceites. Cuando el EDTA es añadido a los alimentos, se une fuertemente a la mayoría de los iones metálicos de tal manera que son incapaces de catalizar la reacción de oxidación aerobia. El EDTA y otros agentes quelantes similares son conocidos comúnmente como **agentes secuestrantes** debido a su habilidad para remover o inactivar iones metálicos. Además del EDTA, algunos otros agentes secuestrantes son las sales de los ácidos cítrico y fosfórico. Estos agentes pueden proteger las cadenas laterales insaturadas de los triglicéridos y de otros componentes contra la oxidación aerobia. Dichas reacciones de oxidación son responsables de hacer que las grasas y los aceites se vuelvan rancios. Los agentes secuestrantes también se añaden para prevenir la oxidación de compuestos altamente oxidables, como el ácido ascórbico.

Es importante añadir EDTA para preservar muestras biológicas que van a ser almacenadas por largos periodos de tiempo. Al igual que en los alimentos, el EDTA forma complejos muy estables con los iones metálicos y evita que catalicen reacciones de oxidación aerobia que pudieran llevar a la descomposición de proteínas y otros compuestos. Durante el juicio por asesinato del famoso jugador de futbol O. J. Simpson, el uso de EDTA como conservador se volvió un punto importante de evidencia. El equipo de la fiscalía decía que de haberse plantado una muestra de sangre en la reja trasera de la casa de la ex esposa del jugador, debería haber EDTA presente en dicha sangre, pero que si la sangre era del asesino, no debería haber ningún agente conservador en ella. La evidencia analítica, obtenida utilizando un equipo instrumental muy sofisticado (cromatografía líquida combinada con espectrometría de masas en tandem), mostró trazas de EDTA; sin embargo, las cantidades eran tan pequeñas que podían estar sujetas a diferentes interpretaciones.[2]

[2]D. Margolick, "FBI Disputes Simpson Defense on Tainted Blood," *New York Times*, 26 de julio de 1995, p. A12.

El cálculo de $[M^{n+}]$ en el punto de equivalencia y después de este requiere el uso de la ecuación 17.22. En esta región de la curva de valoración es difícil y tardado aplicar la ecuación 17.22 si el pH es desconocido y variable, debido a que ambas $[MY^{(m-4)+}]$ y $[M^{n+}]$ dependen del pH. Afortunadamente, las valoraciones con EDTA siempre se llevan a cabo en disoluciones amortiguadora a un valor de pH conocido para evitar interferencias por otros cationes y para asegurar que el indicador se comporte satisfactoriamente. Calcular $[M^{n+}]$ en una disolución amortiguadora que contiene EDTA es un procedimiento relativamente sencillo teniendo en cuenta que se conoce el pH. En este cálculo, se utiliza el valor alfa para H_4Y, α_4 (véase la sección 15H).

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{c_T} \tag{17.23}$$

donde c_T es la concentración molar total del EDTA *no acomplejado*.

$$c_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{3-}] + [H_4Y]$$

Note que, a un pH dado, α_4, la fracción total de EDTA en su forma desprotonada, es constante.

Constantes de formación condicionales

Para obtener la constante de formación condicional para el equilibrio mostrado en la ecuación 17.22, se sustituye $\alpha_4 c_T$ proveniente de la ecuación 17.23 por $[Y^{4-}]$ en la expresión de la constante de formación (lado derecho de la ecuación 17.22):

$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+} \qquad K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]\alpha_4 c_T} \tag{17.24}$$

Al combinar las dos constantes α_4 y K_{MY} se obtiene la constante de formación condicional K'_{MY}:

$$K'_{MY} = \alpha_4 K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]c_T} \tag{17.25}$$

donde K'_{MY} es una constante *únicamente al valor de pH para el cual α_4 es aplicable.*

Las constantes condicionales se calculan fácilmente una vez que se conoce el pH. Se pueden utilizar para calcular la concentración de equilibrio del ion metálico y del complejo en el punto de equivalencia y donde hay un exceso de reactivo. Note que al reemplazar $[Y^{4-}]$ con c_T en la expresión de la constante de equilibrio se simplifican mucho los cálculos debido a que c_T se puede determinar fácilmente a partir de la estequiometría de la reacción, mientras que $[Y^{4-}]$ no.

❮ Las constantes de formación condicionales son dependientes del pH.

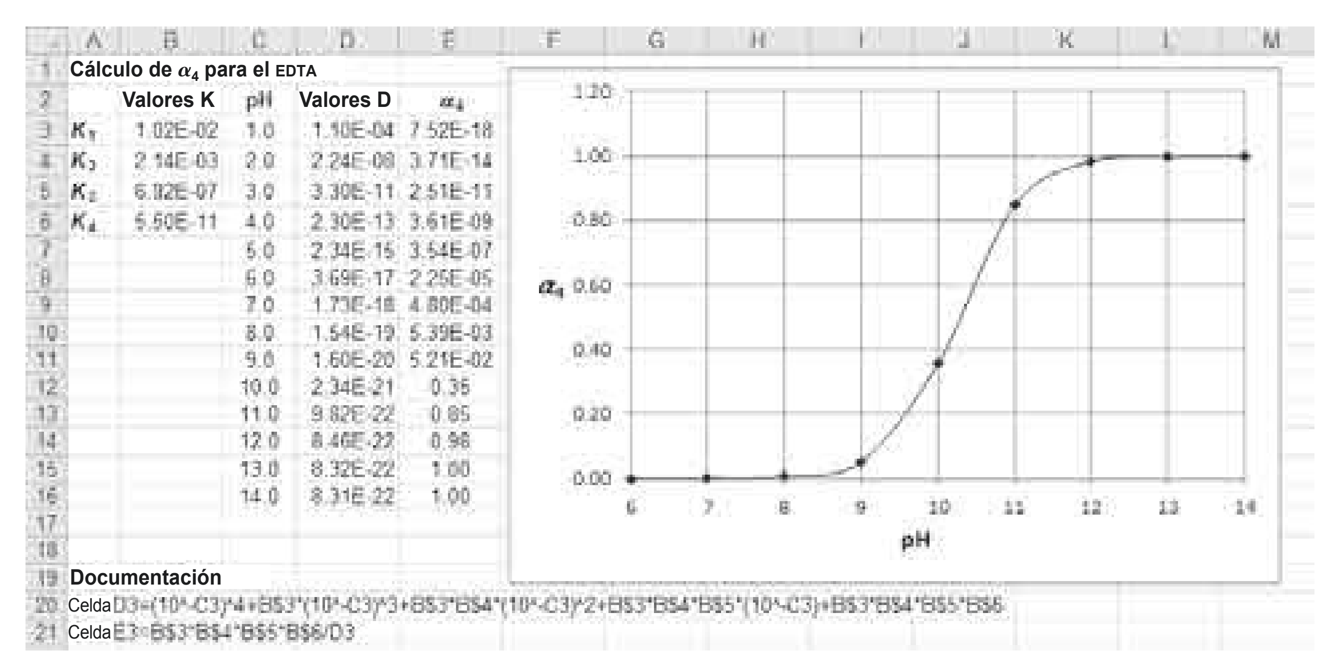
Cálculo de los valores α_4 para disoluciones de EDTA

Cualquier expresión para calcular α_4 a una concentración dada de ion hidrógeno se obtiene por el método dado en la sección 15.H (véase el artículo 15.3). Por lo tanto, α_4 para el EDTA es:

$$\alpha_4 = \frac{K_1K_2K_3K_4}{[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2K_3K_4} \tag{17.26}$$

$$\alpha_4 = \frac{K_1K_2K_3K_4}{D} \tag{17.27}$$

❮ Los valores alfa para las otras especies de EDTA se calculan de manera similar, y se sabe que son:
$\alpha_0 = [H^+]^4/D$
$\alpha_1 = K_1[H^+]^3/D$
$\alpha_2 = K_1K_2[H^+]^2/D$
$\alpha_3 = K_1K_2K_3[H^+]/D$
Únicamente se necesita α_4 para calcular las curvas de valoración.



	A	B	C	D	E
1	Cálculo de α_4 para el EDTA				
2		Valores K	pH	Valores D	α_4
3	K_1	1.02E-02	1.0	1.10E-04	7.52E-18
4	K_2	2.14E-03	2.0	2.24E-08	3.71E-14
5	K_3	6.92E-07	3.0	3.30E-11	2.51E-11
6	K_4	5.50E-11	4.0	2.30E-13	3.61E-09
7			5.0	2.34E-15	3.54E-07
8			6.0	3.69E-17	2.25E-05
9			7.0	1.73E-18	4.80E-04
10			8.0	1.54E-19	5.39E-03
11			9.0	1.60E-20	5.21E-02
12			10.0	2.34E-21	0.36
13			11.0	9.82E-22	0.85
14			12.0	8.46E-22	0.98
15			13.0	8.32E-22	1.00
16			14.0	8.31E-22	1.00
17					
18					
19	Documentación				
20	Celda D3=(10^-C3)^4+B$3*(10^-C3)^3+B$3*B$4*(10^-C3)^2+B$3*B$4*B$5*(10^-C3)+B$3*B$4*B$5*B$6				
21	Celda E3=B$3*B$4*B$5*B$6/D3				

Figura 17.7 Hoja de cálculo para calcular α_4 para EDTA a valores de pH seleccionados. Note que las constantes de disociación ácida para el EDTA se introducen en la columna B (etiquetas en la columna A). Después los valores de pH para los cuales se van a hacer los cálculos se introducen en la columna C. La fórmula para calcular el denominador D en las ecuaciones 17.26 y 17.27 se coloca en la celda D3 y se copia a las celdas D4 a D16. La columna final E contiene la ecuación para calcular los valores de α_4, como se indica en la ecuación 17.27. La gráfica muestra una curva de α_4 en función del pH en un intervalo de pH de 6 a 14.

donde K_1, K_2, K_3 y K_4 son las cuatro constantes de disociación distintas para H_4Y, y D es el denominador de la ecuación 17.26.

La **figura 17.7** muestra una hoja de cálculo de Excel para calcular α_4 a valores seleccionados de pH. Esta variación permite que la habilidad formadora de complejos efectiva del EDTA cambie radicalmente al variar el pH de acuerdo a las ecuaciones 17.26 y 17.27. Note la variación tan grande de α_4 con respecto al pH. El ejemplo 17.2 ilustra la manera en que se calcula la concentración de Y^{4-} para una disolución de pH conocido.

EJEMPLO 17.2

Calcule la concentración molar de Y^{4-} para una disolución de EDTA 0.0200 M amortiguada a un pH de 10.00.

Solución

A un pH de 10.00, α_4 es 0.35 (véase la figura 17.7). Por lo tanto:

$$[Y^{4-}] = \alpha_4 c_T = 0.35 \times 0.0200\ M = 7.00 \times 10^{-3}\ M$$

Cálculo de la concentración de catión en disoluciones de EDTA

En una valoración con EDTA, se está interesado en encontrar la concentración de catión en función de la cantidad de titulante (EDTA) añadido. Previo al punto de equivalencia, el catión está en exceso, y su concentración se puede encontrar a partir de la estequiometría de la reacción. Sin embargo, en el punto de equivalencia y en la región posterior al punto de equivalencia se debe utilizar la constante de formación condicional del complejo para calcular la concentración del ion. El ejemplo 17.3 demuestra la manera en que se puede encontrar la concentración de un catión en una disolución de un complejo de EDTA. El ejemplo 17.4 ilustra estos cálculos cuando hay un exceso de EDTA presente.

EJEMPLO 17.3

Calcule la concentración de equilibrio de Ni^{2+} en una disolución con una concentración analítica de NiY^{2-} de 0.0150 M a un pH de *a)* 3.0 y *b)* 8.0.

Solución

A partir de la tabla 17.4:

$$Ni^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons NiY^{2-} \qquad K_{NiY} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}][Y^{4-}]} = 4.2 \times 10^{18}$$

La concentración de equilibrio del NiY^{2-} es igual a la concentración analítica del complejo menos la concentración perdida por disoci ación. La concentración perdida por disociación es igual a la concentración de Ni^{2+}; por lo tanto:

$$[NiY^{2-}] = 0.0150 - [Ni^{2+}]$$

Si se asume que $[Ni^{2+}] \ll 0.0150$ M, una suposición que es seguramente válida cuando se observa lo grande que es la constante de formación del complejo, se puede simplificar la ecuación a:

$$[NiY^{2-}] \cong 0.0150$$

Dado que el complejo es la única fuente de las especies Ni^{2+} y EDTA:

$$[Ni^{2+}] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] = c_T$$

Al sustituir esta igualdad en la ecuación 17.25, se obtiene:

$$K'_{NiY} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}]c_T} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}]^2} = \alpha_4 K_{NiY}$$

a) La hoja de cálculo en la figura 17.7 indica que α_4 es 2.51×10^{-11} a un pH de 3.0. Si se sustituye este valor y la concentración de NiY^{2-} en la ecuación para K'_{MY}, se obtiene:

$$\frac{0.0150}{[Ni^{2+}]^2} = 2.51 \times 10^{-11} \times 4.2 \times 10^{18} = 1.05 \times 10^{8}$$

$$[Ni^{2+}] = \sqrt{1.43 \times 10^{-10}} = 1.2 \times 10^{-5}\ M$$

b) A un pH de 8.0, α_4, y por lo tanto la constante condicional es mucho más grande por eso:

$$K'_{NiY} = 5.39 \times 10^{-3} \times 4.2 \times 10^{18} = 2.27 \times 10^{16}$$

y, después de sustituir esta ecuación en la ecuación para K'_{MY}, se obtiene que:

$$[Ni^{2+}] = \sqrt{\frac{0.0150}{2.27 \times 10^{16}}} = 8.1 \times 10^{-10}\ M$$



Modelo molecular del NiY^{2-}. Este complejo es un ejemplo típico de los complejos fuertes que forma el EDTA con iones metálicos. La constante de formación del complejo con Ni^{2+} es de 4.2×10^{18}.

❮ Note que tanto para el pH de 3.0 como para el pH de 8.0, la suposición de que $[Ni^{2+}] \ll 0.0150$ M es válida.

EJEMPLO 17.4

Calcule la concentración de Ni^{2+} en una disolución que se preparó mezclando 50.00 mL de Ni^{2+} 0.300 M con 50.00 mL de EDTA 0.0500 M. La mezcla se amortiguó a un pH de 3.0.

Solución

La disolución tiene un exceso de EDTA, y la concentración analítica del complejo se determina por la cantidad de Ni^{2+} presente originalmente. Por lo tanto:

$$c_{NiY^{2-}} = 50.00\text{ mL} \times \frac{0.0300\text{ M}}{100\text{ mL}} = 0.0150\text{ M}$$

$$c_{EDTA} = \frac{(50.00 \times 0.0500)\text{ mmol} - (50.0 \times 0.0300)\text{ mmol}}{100.0\text{ mL}} = 0.0100\text{ M}$$

De nuevo, se asumirá que $[Ni^{2+}] \ll [NiY^{2-}]$ de tal manera que:

$$[NiY^{2-}] = 0.0150 - [Ni^{2+}] \approx 0.0150\text{ M}$$

En este punto, la concentración total de EDTA no acomplejado está dada por su concentración, c_{EDTA}:

$$c_T = c_{EDTA} = 0.0100\text{ M}$$

Si se sustituye este valor en la ecuación 17.25, se obtiene:

$$K'_{NiY} = \frac{0.0150}{[Ni^{2+}] \times 0.0100} = \alpha_4 K_{NiY}$$

Al utilizar el valor de α_4 para un pH de 3.0 de la figura 17.7, se obtiene:

$$[Ni^{2+}] = \frac{0.0150}{0.0100 \times 2.51 \times 10^{-11} \times 4.2 \times 10^{18}} = 1.4 \times 10^{-8}\text{ M}$$

Note de nuevo que la suposición de que $[Ni^{2+}] \ll [NiY^{2-}]$ es válida.

17D.4 Curvas de valoración con EDTA

Los principios presentados en los ejemplos 17.3 y 17.4 se pueden utilizar para generar la curva de valoración para un ion metálico con EDTA en una disolución de pH fijo. El ejemplo 17.5 demuestra cómo se puede utilizar una hoja de cálculo para construir la curva de valoración.

EJEMPLO 17.5

Utilice una hoja de cálculo para construir la curva de valoración de pCa en función del volumen de EDTA para 50.00 mL de Ca^{2+} 0.00500 M titulado con EDTA 0.0100 M en una disolución amortiguada a un pH de 10.0.

Solución

Datos iniciales

La hoja de cálculo se muestra en la **figura 17.8**. Se introduce el volumen inicial de Ca^{2+} en la celda B3 y la concentración inicial de Ca^{2+} en la celda E2. La concentración de EDTA se introduce en la celda E3. Los volúmenes para los cuales se van a calcular los valores de pCa se introducen en las celdas A5 a A19. También se necesita la constante de formación condicional para el complejo CaY. Esta constante se obtiene a partir de la constante de formación del complejo (tabla 17.4) y el valor α_4 para el EDTA a pH 10 (véase la figura 17.7). Si se sustituye en la ecuación 17.25, se obtiene:

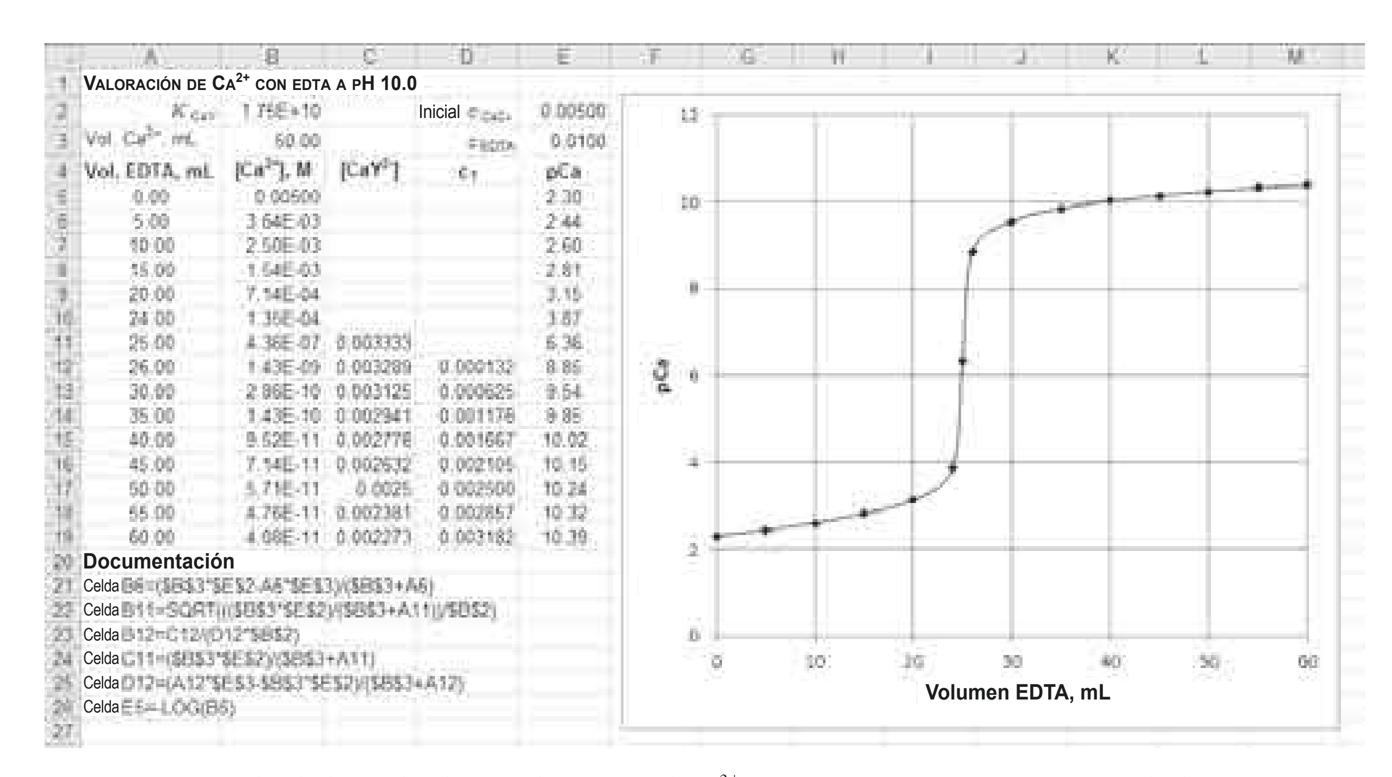
$$K'_{CaY} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]c_T} = \alpha_4 K_{CaY}$$

$$= 0.35 \times 5.0 \times 10^{10} = 1.75 \times 10^{10}$$

Este valor se introduce en la celda B2. Dado que la constante condicional se va a utilizar en cálculos posteriores, no se redondea para tener cifras significativas en este punto.

Valores de pCa en el punto de preequivalencia

La $[Ca^{2+}]$ inicial a 0.00 mL de titulante es solo el valor en la celda E2. Por lo tanto, se introduce =**E2** en la celda B5. El valor de pCa inicial se calcula a partir de la $[Ca^{2+}]$ inicial obteniendo el logaritmo negativo, como se muestra en la documentación para la celda E5. Esta fórmula se copia en las celdas E6 a E19. Para las otras entradas previas al punto de equivalencia, la concentración de equilibrio de Ca^{2+} es igual al exceso no titulado del catión más cualquier Ca^{2+} que resulte de la disociación del complejo. La última concentración es igual a c_T. Usualmente, c_T es pequeña en relación con la concentración analítica del ion calcio no acomplejado. Por ejemplo, después de que añaden 5.00 mL de EDTA,



	A	B	C	D	E
1	Valoración de Ca^{2+} con EDTA a pH 10.0				
2	K'_{CaY}	1.75E+10		Inicial $c_{Ca^{2+}}$	0.00500
3	Vol. Ca^{2+}, mL	50.00		c_{EDTA}	0.0100
4	Vol. EDTA, mL	$[Ca^{2+}]$, M	$[CaY^{2-}]$	c_T	pCa
5	0.00	0.00500			2.30
6	5.00	3.64E-03			2.44
7	10.00	2.50E-03			2.60
8	15.00	1.54E-03			2.81
9	20.00	7.14E-04			3.15
10	24.00	1.35E-04			3.87
11	25.00	4.36E-07	0.003333		6.36
12	26.00	1.43E-09	0.003289	0.000132	8.85
13	30.00	2.86E-10	0.003125	0.000625	9.54
14	35.00	1.43E-10	0.002941	0.001176	9.85
15	40.00	9.52E-11	0.002778	0.001667	10.02
16	45.00	7.14E-11	0.002632	0.002105	10.15
17	50.00	5.71E-11	0.0025	0.002500	10.24
18	55.00	4.76E-11	0.002381	0.002857	10.32
19	60.00	4.08E-11	0.002273	0.003182	10.39
20	Documentación				
21	Celda B6=($B$3*$E$2-A6*$E$3)/($B$3+A6)				
22	Celda B11=SQRT(($B$3*$E$2)/($B$3+A11)/$B$2)				
23	Celda B12=C12/(D12*$B$2)				
24	Celda C11=($B$3*$E$2)/($B$3+A11)				
25	Celda D12=(A12*$E$3-$B$3*$E$2)/($B$3+A12)				
26	Celda E5=-LOG(B5)				
27					

Figura 17.8 Hoja de cálculo para la valoración de 50.00 mL de Ca^{2+} 0.00500 M con EDTA 0.0100 M en una disolución amortiguada a pH 10.0.

$$[Ca^{2+}] = \frac{50.0 \text{ mL} \times 0.00500 \text{ M} - 5.00 \text{ mL} \times 0.0100 \text{ M}}{(50 + 5.00) \text{ mL}} + c_T$$

$$\approx \frac{50.0 \text{ mL} \times 0.00500 \text{ M} - 5.00 \text{ mL} \times 0.0100 \text{ M}}{55.00 \text{ mL}}$$

Por lo tanto, se introduce la fórmula mostrada en la sección de documentación de la hoja de cálculo en la celda B6. El lector debe verificar que la fórmula en la hoja de cálculo es equivalente a la expresión para $[Ca^{2+}]$ mostrada arriba. El volumen de titulante (A6) es el único valor que cambia en la región del punto de preequivalencia. Los otros valores para Ca en el punto de preequivalencia se calculan copiando la fórmula de la celda B6 a las celdas B7 a B10.

pCa en el punto de equivalencia

En el punto de equivalencia (25.00 mL de EDTA) se sigue el método mostrado en el ejemplo 17.3 y primero se calcula la concentración analítica de CaY^{2-}:

$$c_{CaY^{2-}} = \frac{(50.0 \times 0.00500) \text{ mmol}}{(50.0 + 25.0) \text{ mL}}$$

La única fuente de iones Ca^{2+} es la disociación del complejo. También se entiende que la concentración de Ca^{2+} debe ser igual a la suma de las concentraciones del EDTA no acomplejado, c_T. Por lo tanto:

$$[Ca^{2+}] = c_T, \text{ y } [CaY^{2-}] = c_{CaY^{2-}} - [Ca^{2+}] \approx c_{CaY^{2-}}$$

La fórmula para $[CaY^{2-}]$ se introduce en la celda C11. Asegúrese de verificar esta fórmula. Para obtener $[Ca^{2+}]$, se sustituye en la expresión para K'_{CaY}:

$$K'_{CaY} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]\, c_T} \cong \frac{c_{CaY^{2-}}}{[Ca^{2+}]^2}$$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{\frac{c_{CaY^{2-}}}{K'_{CaY}}}$$

Se introduce la fórmula correspondiente a esta expresión en la celda B11.

pCa después del punto de equivalencia

Después del punto de equivalencia, las concentraciones analíticas de CaY^{2-} y del EDTA se obtienen directamente de la estequiometría. Dado que hay un exceso de EDTA, se lleva a cabo un cálculo similar al del ejemplo 17.4. Por ejemplo, después de añadir 26.0 mL de EDTA, se puede escribir:

$$c_{CaY^{2-}} = \frac{(50.0 \times 0.00500) \text{ mmol}}{(50.0 + 26.0) \text{ mL}}$$

$$c_{EDTA} = \frac{(26.0 \times 0.0100) \text{ mL} - (50.0 \times 0.00500) \text{ mL}}{76.0 \text{ mL}}$$

Como una aproximación:

$$[CaY^{2-}] = c_{CaY^{2-}} - [Ca^{2+}] \approx c_{CaY^{2-}} \approx \frac{(50.0 \times 0.00500) \text{ mmol}}{(50.0 + 26.0) \text{ mL}}$$

Note que esta expresión es la misma que se introdujo previamente en la celda C11. Por lo tanto, se copia esta ecuación en la celda C12. Note también que $[CaY^{2-}]$ está dada por la misma expresión (con una variación en el volumen) a lo largo del resto de la valoración. Por lo tanto, la fórmula en la celda C12 se copia en las celdas C13 a C19. También, se aproxima:

$$c_T = c_{EDTA} + [Ca^{2+}] \approx c_{EDTA} = \frac{(26.0 \times 0.0100)\text{ mL} - (50.0 \times 0.00500)\text{ mL}}{76.0\text{ mL}}$$

Se introduce esta fórmula en la celda D12 y se copia en las celdas D13 a D16.

Para calcular $[Ca^{2+}]$, se sustituye después esta aproximación para c_T en la expresión de la constante de formación condicional, y se obtiene:

$$K'_{CaY} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] \times c_T} \cong \frac{c_{CaY^{2-}}}{[Ca^{2+}] \times c_{EDTA}}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{c_{CaY^{2-}}}{c_{EDTA} \times K'_{CaY}}$$

Por lo tanto, $[Ca^{2+}]$ en la celda B12 se calcula a partir de los valores en las celdas C12 y D12. Se copia esta fórmula en las celdas B13 a B19 y se grafica la curva de valoración como se mostró en la figura 17.8.



Resumen de hoja de cálculo Los valores alfa para el EDTA se calculan y se utilizan para construir un diagrama de distribución en el capítulo 9 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry,*, 2a. ed.* También se considera la valoración del ácido tetraprótico EDTA con una base.

La curva *A* en la **figura 17.9** es una gráfica de los datos para la valoración en el ejemplo 17.5. La curva *B* es la curva de valoración para una disolución del ion magnesio bajo condiciones idénticas. La constante de formación para el complejo magnesio/EDTA es mucho más pequeña que para el complejo de calcio y esto produce un cambio más pequeño en la función p en la región del punto de equivalencia.

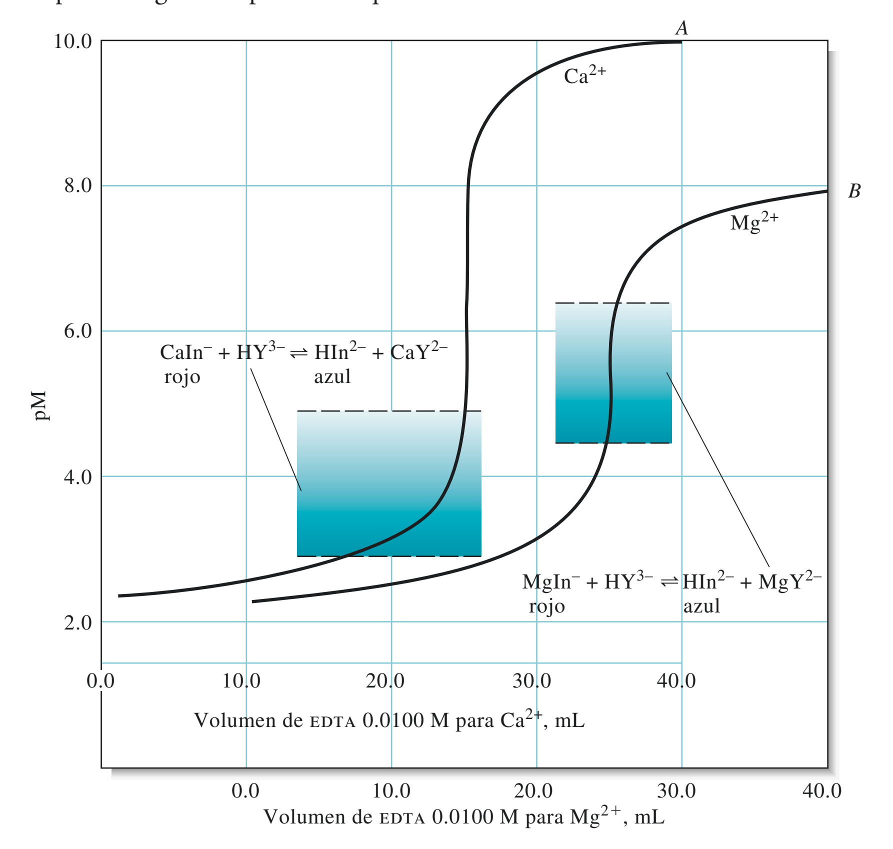


Figura 17.9 Curvas de valoración de EDTA para 50.0 mL de Ca^{2+} 0.00500 M ($K'_{CaY} = 1.75 \times 10^{10}$) y Mg^{2+} ($K'_{MgY} = 1.75 \times 10^{8}$) a un pH de 10.0. Note que debido a su gran constante de formación, la reacción del ion calcio con EDTA es más completa, y ocurre un cambio mayor en la región del punto de equivalencia. Las áreas sombreadas muestran el intervalo de transición del indicador eriocromo negro T.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

Figura 17.10 Influencia del pH en la valoración de Ca^{2+} 0.0100 M con EDTA 0.0100 M. Note que el punto final se hace menos nítido a medida que el pH disminuye, debido a que la reacción de formación de complejo es menos completa bajo estas circunstancias.

La **figura 17.10** muestra las curvas de valoración para el ion calcio en disoluciones amortiguadas a varios niveles de pH. Recuerde que α_4, y por lo tanto K'_{CaY}, se hace más pequeña a medida que el pH disminuye. A medida que la constante de formación condicional se vuelve menos favorable, hay un pequeño cambio en pCa en la región del punto de equivalencia. La figura 17.10 muestra que un punto final adecuado en la valoración de calcio requiere que el pH sea mayor a 8.0 aproximadamente. Sin embargo, como se muestra en la **figura 17.11**, los cationes con constantes de formación más grandes producen puntos finales más nítidos aun en medios ácidos. Si se asume que la constante condicional debe ser menor a 10^6 para obtener puntos finales satisfactorios con una disolución 0.01 M del ion metálico, se puede calcular el pH mínimo necesario.[3] La **figura 17.12** muestra este pH mínimo para un punto final satisfactorio en la valoración de varios iones metálicos en la ausencia de agentes formadores de complejo que compitan. Note que un ambiente moderadamente ácido es satisfactorio para muchos cationes divalentes de metales pesados y que un ambiente fuertemente ácido puede ser tolerado en la valoración de iones como el hierro(III) y el indio(III).

Resumen de hoja de cálculo Se construye una curva para la valoración de Ca^{2+} con EDTA tanto por un método estequiométrico como por un método por ecuación maestra en el capítulo 9 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.* Se examina el efecto del pH en la forma y en el punto final de la curva de valoración.

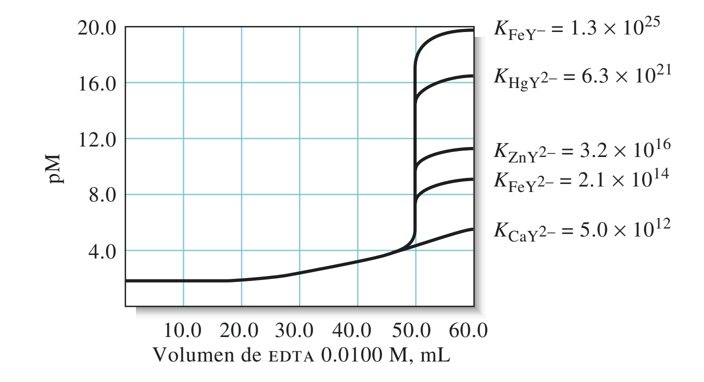


Figura 17.11 Curvas de valoración para 50.0 mL de disolución de varios cationes 0.0100 M a pH de 6.0.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

[3]C.N. Reilley y R. W. Schmid, *Anal. Chem.,* **1958**, *30*, 947, DOI:10.1021/ac60137a022.

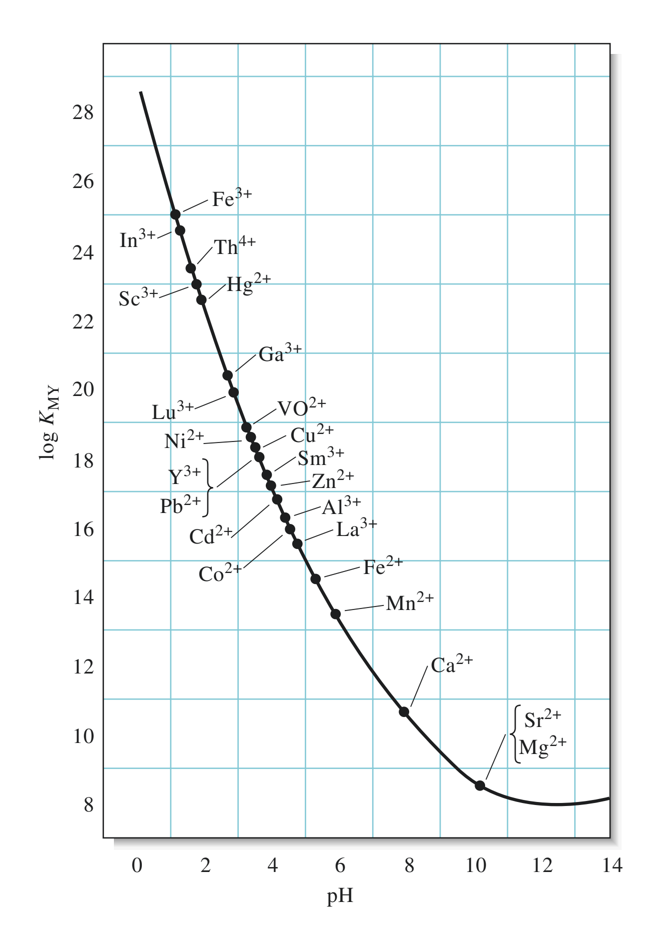


Figura 17.12 El pH mínimo necesario para la valoración satisfactoria de varios cationes con EDTA. (Reimpreso (adaptado) con permiso de C. N. Reilley y R. W. Schmid, *Anal. Chem.*, **1958**, *30*, 947, DOI:10.1021/ac60137a022. Copyright 1958 American Chemical Society.)

17D.5 El efecto de otros agentes complejantes en las curvas de valoración con EDTA

Muchos cationes forman óxidos hidratados como precipitados (hidróxidos, óxidos u oxhidróxidos) cuando se aumenta el pH al nivel requerido para conseguir una valoración exitosa con EDTA. Cuando se da este problema, se necesita un agente formador de complejo auxiliar para mantener al catión en disolución. Por ejemplo, el zinc(II) se titula generalmente en un medio que tiene concentraciones bastante altas de amoniaco y de cloruro de amonio. Estas especies amortiguan la disolución a un pH que asegura la reacción completa entre el catión y el titulante. Además, el amoniaco forma complejos aminados con el zinc(II) y previene la formación del hidróxido de zinc que es muy poco soluble, particularmente en las etapas tempranas de la valoración. Una descripción mas o menos realista de la reacción sería entonces:

$$Zn(NH_3)_4^{2+} + HY^{3-} \rightarrow ZnY^{2-} + 3NH_3 + NH_4^+$$

La disolución también contiene otras especies de zinc/amonio como el $Zn(NH_3)_3^{2+}$, el $Zn(NH_3)_2^{2+}$ y el $Zn(NH_3)^{2+}$. Los cálculos de pZn en una disolución que contiene amoniaco deben tomar en cuenta estas especies, como se muestra en el artículo 17.5. La formación cualitativa de complejos de un catión por un agente formador de complejos auxiliar provoca que los valores de pM en el punto de preequivalencia sean más grandes en comparación con una disolución sin el reactivo.

❮ A menudo se deben utilizar agentes complejantes auxiliares en las valoraciones con EDTA para prevenir la precipitación del analito como óxido hidratado. Dichos reactivos provocan que los puntos finales sean menos nítidos.

La **figura 17.13** muestra dos curvas teóricas para la valoración de zinc(II) con EDTA a un pH de 9.00. La concentración de equilibrio de amoniaco fue de 0.100 M para una de las valoraciones y de 0.0100 M para la otra. Note que, cuando la concentración de amoniaco es más alta, el cambio en pZn cerca del punto de equivalencia disminuye. Por esta

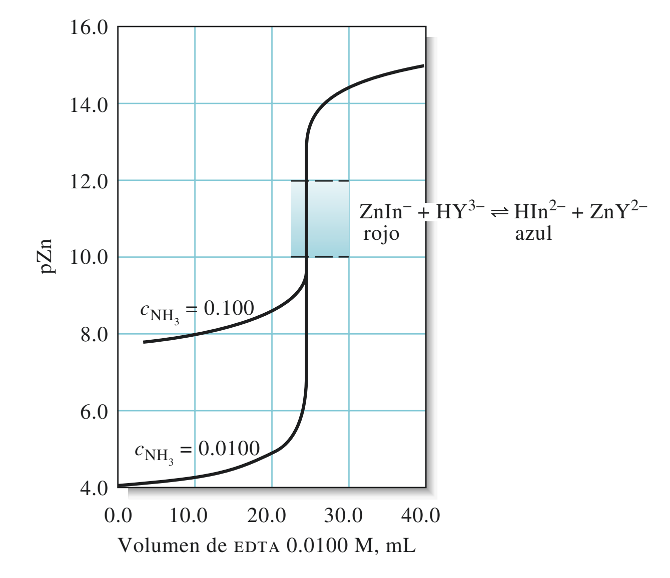


Figura 17.13 Influencia de la concentración de amoniaco en el punto final para la valoración de 50.0 mL de Zn^{2+} 0.00500 M. Las disoluciones se amortiguaron a un pH de 9.00. La región sombreada muestra el intervalo de transición del eriocromo negro T. Note que el amoniaco disminuye el cambio en pZn en la región del punto de equivalencia.

razón, la concentración de los agentes formadores de complejo auxiliares se debe mantener siempre al mínimo requerido para prevenir la precipitación del analito. Note que el agente complejante auxiliar no afecta el pZn después del punto de equivalencia. Por otro lado, tenga en mente que α_4, y por lo tanto el pH desempeña una función importante en la definición de esta parte de la curva de valoración (véase la figura 17.10).

ARTÍCULO 17.5

Curvas de valoración con EDTA en presencia de un agente complejante

Se pueden describir los efectos de un agente complejante auxiliar por medio de un procedimiento similar al que se utilizó para determinar la influencia de pH en las curvas de valoración con EDTA. En este caso, se define una cantidad α_M que es análoga a α_4:

$$\alpha_M = \frac{[M^{n+}]}{c_M} \tag{17.28}$$

donde c_M es la suma de las concentraciones para todas las especies que contienen el ion metálico y que *no* están combinadas con EDTA. Para las disoluciones que contienen zinc(II) y amoniaco, entonces:

$$c_M = [Zn^{2+}] + [Zn(NH_3)^{2+}] + [Zn(NH_3)_2{}^{2+}] + [Zn(NH_3)_3{}^{2+}] + [Zn(NH_3)_4{}^{2+}] \tag{17.29}$$

El valor de α_M se puede expresar en términos de la concentración de amoniaco y las constantes de formación para los varios complejos aminados utilizando la reacción general metal-ligando descrita en el artículo 17.1. El resultado es una ecuación análoga a la ecuación 17.9:

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \beta_3[NH_3]^3 + \beta_4[NH_3]^4} \tag{17.30}$$

Finalmente, se obtiene una constante condicional para el equilibrio entre el EDTA y el zinc(II) en una disolución amortiguadora de amoniaco/cloruro de amonio al sustituir la ecuación 17.28 en la ecuación 17.25 y reordenar:

$$K''_{ZnY} = \alpha_4 \alpha_M K_{ZnY} = \frac{[ZnY^{2-}]}{c_M c_T} \tag{17.31}$$

La nueva constante condicional aplica a una sola concentración de amoniaco, así como a un solo pH.

Para mostrar la manera en que se pueden utilizar las ecuaciones 17.28 a 17.31 para construir una curva de valoración se puede calcular el pZn de disoluciones preparadas al añadir 20.0, 25.0 y 30.0 mL de EDTA 0.0100 M a 50.0 mL de Zn^{2+} 0.00500 M. Asuma que tanto el Zn^{2+} como la disolución de EDTA tienen NH_3 0.100 M y NH_4Cl 0.175 M para amortiguar el pH de 9.0.

En el apéndice 4 se encuentra que los logaritmos de las constantes de formación secuenciales para los cuatro complejos de zinc con amoniaco son 2.21, 2.29 2.36 y 2.03. Por lo tanto:

$$\beta_1 = \text{antilog } 2.21 = 1.62 \times 10^2$$
$$\beta_2 = \text{antilog } (2.21 + 2.29) = 3.16 \times 10^4$$
$$\beta_3 = \text{antilog } (2.21 + 2.29 + 2.36) = 7.24 \times 10^6$$
$$\beta_4 = \text{antilog } (2.21 + 2.29 + 2.36 + 2.03) = 7.76 \times 10^8$$

Cálculo de la constante condicional

Se puede calcular un valor para α_4 a partir de la ecuación 17.30 asumiendo que las concentraciones analítica y molar del amoniaco son la misma; por lo tanto, para $[NH_3] \gg c_{NH3} = 0.100$ M,

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + 162 \times 0.100 + 3.16 \times 10^4 \times (0.100)^2 + 7.24 \times 10^6 \times (0.100)^3 + 7.76 \times 10^8 \times (0.100)^4}$$
$$= 1.17 \times 10^{-5}$$

El valor para K_{ZnY} se encuentra en la tabla 17.4, y α_4 para un pH de 9.0 se encuentra en la figura 17.7. Sustituyendo en la ecuación 17.31, se encuentra:

$$K''_{ZnY} = 5.21 \times 10^{-2} \times 1.17 \times 10^{-5} \times 3.12 \times 10^{16} = 1.9 \times 10^{10}$$

Cálculo de pZn después de agregar 20.0 mL de EDTA

En este punto, solo una parte del zinc ha formado complejos con el EDTA. El resto está presente como Zn^{2+} y los cuatro complejos aminados. Por definición, la suma de concentraciones de estas cinco especies es c_M. Por lo tanto:

$$c_M = \frac{50.00 \text{ mL} \times 0.00500 \text{ M} - 20.0 \text{ mL} \times 0.0100 \text{ M}}{70.00 \text{ mL}} = 7.14 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Al sustituir este valor en la ecuación 17.28, se obtiene:

$$[Zn^{2+}] = c_M\alpha_M = (7.14 \times 10^{-4})(1.17 \times 10^{-5}) = 8.35 \times 10^{-9} \text{ M}$$
$$\text{pZn} = 8.08$$

Cálculo de pZn después de agregar 25.0 mL de EDTA

El punto de equivalencia está en veinticinco mililitros y la concentración analítica de ZnY^{2-} es:

$$c_{ZnY^{2-}} = \frac{50.00 \times 0.00500}{50.0 + 25.0} = 3.33 \times 10^{-3} \text{ M}$$

(continúa)

La suma de las concentraciones de las varias especies que contienen zinc sin combinar con EDTA es igual a la suma de las concentraciones de las especies de EDTA que no están formando complejos:

$$c_m = c_T$$

Y

$$[ZnY^{2-}] = 3.33 \times 10^{-3} - c_M \approx 3.33 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Al sustituir este valor en la ecuación 17.31, se obtiene:

$$K''_{ZnY} = \frac{3.33 \times 10^{-3}}{(c_M)^2} = 1.9 \times 10^{10}$$

$$c_M = 4.19 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Con la ecuación 17.28 se encuentra que:

$$[Zn^{2+}] = c_M\alpha_M = (4.19 \times 10^{-7})(1.17 \times 10^{-5}) = 4.90 \times 10^{-12} \text{ M}$$

$$pZn = 11.31$$

Cálculo de pZn después de añadir 30.0 mL de EDTA

Dado que la disolución contiene ahora un exceso de EDTA:

$$c_{EDTA} = c_T = \frac{30.0 \times 0.0100 - 50.0 \times 0.00500}{80.0} = 6.25 \times 10^{-4} \text{ M}$$

y dado que esencialmente todo el Zn^{2+} original está complejado ahora:

$$c_{ZnY^{2-}} = [ZnY^{2-}] = \frac{50.00 \times 0.00500}{80.0} = 3.12 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Al reordenar la ecuación 17.31, se obtiene:

$$c_M = \frac{[ZnY^{2-}]}{c_T K''_{ZnY}} = \frac{3.12 \times 10^{-3}}{(6.25 \times 10^{-4})(1.9 \times 10^{10})} = 2.63 \times 10^{-10} \text{ M}$$

y, a partir de la ecuación 17.28:

$$[Zn^{2+}] = c_M\alpha_M = (2.63 \times 10^{-10})(1.17 \times 10^{-5}) = 3.08 \times 10^{-15} \text{ M}$$

$$pZn = 14.51$$

17D.6 Indicadores para las valoraciones con EDTA

Aproximadamente 200 compuestos orgánicos se han probado como indicadores para iones metálicos en las valoraciones con EDTA. Los indicadores más comunes están dados por Dean.[4] En general, estos indicadores son colorantes orgánicos que forman quelatos coloridos con los iones metálicos en un intervalo de pM que es característico para el ion particular y el colorante. Estos complejos por lo general adquieren colores intensos y se pueden detectar de manera visual a concentraciones que van de 10^{-6} a 10^{-7} M.

[4] J. A. Dean, *Manual de química analítica*, Nueva York: McGraw-Hill, 1995, p. 3.95.

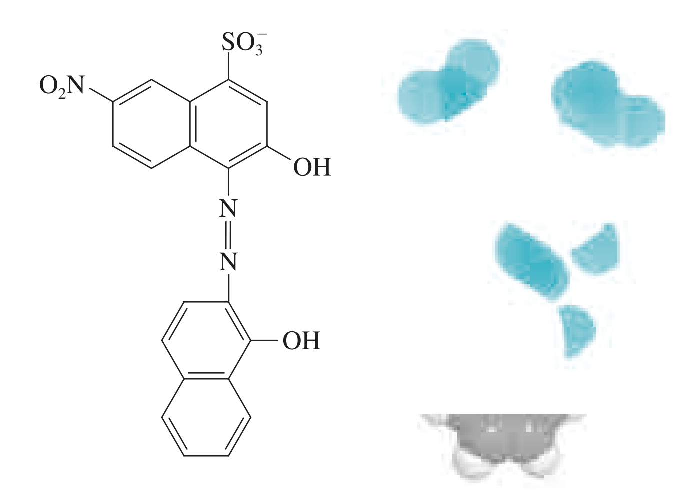


Figura 17.14 Estructura y modelo molecular del eriocromo negro T. El compuesto contiene un ácido sulfónico que se disocia por completo en agua y dos grupos fenólicos que se disocian solo de manera parcial.

El eriocromo negro T es un indicador de iones metálicos típico, el cual se usa en la valoración de muchos cationes comunes. La fórmula estructural del eriocromo negro T se muestra en la **figura 17.14**. Su comportamiento como ácido débil está descrito por las ecuaciones:

$$H_2O + \underset{\text{rojo}}{H_2In^-} \rightleftharpoons \underset{\text{azul}}{HIn^{2-}} + H_3O^+ \qquad K_1 = 5 \times 10^{-7}$$

$$H_2O + \underset{\text{azul}}{HIn^{2-}} \rightleftharpoons \underset{\text{naranja}}{In^{3-}} + H_3O^+ \qquad K_2 = 2.8 \times 10^{-12}$$

Note que los ácidos y sus bases conjugadas tienen colores distintos. Por lo tanto, el eriocromo negro T se comporta como un indicador ácido/base y como indicador de iones metálicos.

Los complejos metálicos de eriocromo negro T son rojos generalmente, como en el H_2In^-. Por lo tanto, para la detección de iones metálicos es necesario ajustar el pH a 7 o más de tal manera que la manera azul de la especie, HIn^{2-}, sea la que predomine en la ausencia de un ion metálico. Hasta el punto de equivalencia en una valoración, el indicador forma complejos con el metal en exceso de tal manera que la disolución se vuelve roja. Con el primer exceso de EDTA, la disolución se vuelve azul como resultado de la reacción:

$$\underset{\text{rojo}}{MIn^-} + HY^{3-} \rightleftharpoons \underset{\text{azul}}{HIn^{2-}} + MY^{2-}$$

El eriocromo negro T forma complejos rojos con más de una docena de iones metálicos pero solo las constantes de formación de algunos metales son apropiadas para la detección de puntos finales. Como se muestra en el ejemplo 17.6, se puede determinar qué tan útil es un indicador para una valoración con EDTA a partir del cambio en pM en la región del punto de equivalencia, siempre y cuando se conozca la constante de formación del complejo metal-indicador.[5]

EJEMPLO 17.6

Determine los intervalos de transición para el eriocromo negro T en valoraciones de Mg^{2+} y Ca^{2+} a pH de 10.0, dado que *a)* la segunda constante de disociación ácida para el indicador es:

$$HIn^{2-} + H_2O \rightleftharpoons In^{3-} + H_3O^+ \qquad K_2 = \frac{[H_3O^+][In^{3-}]}{[HIn^{2-}]} = 2.8 \times 10^{-12}$$

(continúa)

[5] C. N. Reilley y R. W. Schmid, *Anal. Chem.*, **1958**, *31*, 887, DOI:10.1021/ac60137a022.

b) la constante de formación para $MgIn^-$ es:

$$Mg^{2+} + In^{3-} \rightleftharpoons MgIn^- \qquad K_f = \frac{[MgIn^-]}{[Mg^{2+}][In^{3-}]} = 1.0 \times 10^7$$

c) la constante de formación análoga para el Ca^{2+} es 2.5×10^5.

Solución

Se asume, como se hizo anteriormente (véase la sección 14A.1), que un cambio de color detectable requiere un exceso de diez veces de una o la otra especie colorida; esto quiere decir que un cambio de color detectable se observa cuando la relación $[MgIn^-]/[HIn^{2-}]$ cambia de 10 a 0.10. El producto de K_2 para el indicador y de K_f para el $MgIn^-$ contiene esta relación:

$$\frac{[MgIn^-][H_3O^+]}{[HIn^{2-}][Mg^{2+}]} = 2.8 \times 10^{-12} \times 1.0 \times 10^7 = 2.8 \times 10^{-5}$$

Al sustituir 1.0×10^{-10} por $[H_3O^+]$ y 10 por 0.10 en la relación, se obtiene el intervalo de $[Mg^{2+}]$ en el cual ocurre un cambio de color, que es:

$$[Mg^{2+}] = 3.6 \times 10^{-5} \quad \text{to} \quad 3.6 \times 10^{-7}\ M$$

$$pMg = 5.4 \pm 1.0$$

Al proceder de la misma manera, se encuentra que el intervalo para pCA es de 3.8 ± 1.0.

Los intervalos de transición para el magnesio y el calcio se indican en las curvas de valoración de la figura 17.9. Las curvas muestran que el eriocromo negro T es ideal para la valoración de magnesio, pero poco satisfactorio para la de calcio. Note que la constante de formación para el $CaIn^-$ es únicamente de 1/40 de la constante para el $MgIn^-$. Debido a la constante de formación más pequeña, ocurre una conversión significativa de $CaIn^-$ a HIn^{2-} mucho antes del punto de equivalencia. Un cálculo similar muestra que el eriocromo negro T también es útil para la valoración de zinc con EDTA (véase la figura 17.13).

Una limitante del eriocromo negro T es que sus disoluciones se descomponen lentamente cuando se almacenan. Las disoluciones de calmagita (véase la **figura 17.15**), un indicador que para fines prácticos tiene un comportamiento igual al del eriocromo negro T, no presenta esta desventaja. Se han desarrollado muchos otros indicadores para las

Figura 17.15 Fórmula estructural y modelo molecular de la calmagita. Note la similitud que existe entre este compuesto y el eriocromo negro T (véase la figura 17.14).

valoraciones de metales con EDTA.[6] En contraste con el eriocromo negro T, algunos de estos indicadores se pueden utilizar en medios fuertemente ácidos.

17D.7 Métodos de valoración que involucran EDTA

Ahora se van a describir diferentes métodos de valoración que se pueden utilizar con EDTA.

❮ Los procedimientos de valoración directa con un indicador de iones metálicos que responde al analito son los más fáciles y convenientes de usar. También se emplean los métodos que incorporan un ion metálico añadido.

Valoración directa

Muchos otros metales en la tabla periódica se pueden determinar por valoración con disoluciones estándar de EDTA. Algunos métodos se basan en indicadores que responden al analito, mientras que otros se basan en un ion metálico añadido.

Métodos basados en indicadores para el analito. Dean[7] enlista aproximadamente 40 iones metálicos que se pueden determinar por valoración directa con EDTA utilizando indicadores de iones metálicos. Los indicadores que responden a los metales de manera directa no se pueden utilizar en todos los casos, ya sea porque un indicador con un intervalo de transición apropiado no está disponible o porque la reacción entre el ion metálico y el EDTA es lenta, por lo que la valoración no es práctica.

Métodos basados en indicadores para un ion metálico añadido. En los casos en que no hay un buen indicador directo para el analito, se puede añadir una pequeña cantidad de un ion metálico para el cual sí hay un buen indicador disponible. El ion metálico debe formar un complejo que es menos estable que el complejo del analito. Por ejemplo, los indicadores para el ion calcio comúnmente son menos satisfactorios que aquellos que se describieron para el ion magnesio. En consecuencia, por lo general se añade una pequeña cantidad de cloruro de magnesio a la disolución de EDTA que se va a utilizar para la determinación de calcio. En este caso, el eriocromo negro T se puede utilizar como indicador. En las etapas iniciales de la valoración, los iones magnesio son desplazados del complejo de EDTA por los iones calcio y quedan libres para combinarse con el eriocromo negro T y, por lo tanto, provocan que la disolución se vuelva de color rojo. Sin embargo, cuando todos los iones calcio han formado complejos, los iones magnesio liberados de nuevo se combinan con el EDTA hasta que se observa el punto final. Este procedimiento requiere la estandarización de la disolución de EDTA contra un estándar primario de carbonato de calcio.

Métodos potenciométricos. Las mediciones de potencial se pueden utilizar para la detección del punto final en una valoración con EDTA para aquellos iones metálicos para los cuales hay electrodos ion específico disponibles. Los electrodos de este tipo se describen en la sección 21D.1.

Métodos espectrofotométricos. Las mediciones de absorción en el UV/visible también se pueden utilizar para determinar los puntos finales de las valoraciones (véase la sección 26A.4). En estos casos, el espectrofotómetro responde a los cambios de color en la valoración en vez de depender de una determinación visual del punto final.

Métodos de valoración por retroceso

Las valoraciones por retroceso son útiles en la determinación de cationes que forman complejos estables con el EDTA y para los cuales no hay un indicador disponible satisfactorio. El método también es útil para cationes como el Cr(III) y el Co(III) que reaccionan lentamente con el EDTA. Un exceso medido de una disolución estándar de EDTA se añade a la disolución de analito. Después de que se juzga que la reacción se ha completado, el

---

[6] Véase, por ejemplo, J. A. Dean, *Manual de química analítica,* Nueva York: McGraw-Hill, 1995, pp. **3**.94-**3**.96.
[7] J. A. Dean, ibid, pp. 3.104-3.109.

exceso de EDTA se titula por retroceso con una disolución estándar de ion magnesio o zinc hasta alcanzar un punto final con eriocromo negro T o calmagita.[8] Para que este procedimiento sea exitoso, es necesario que los iones magnesio o zinc formen un complejo con el EDTA que sea menos estable que el complejo correspondiente con el analito.

Los métodos de valoración por retroceso se utilizan cuando no hay un indicador adecuado disponible, cuando la reacción entre el analito y el EDTA es lenta, o cuando el analito forma precipitados en el pH requerido por la valoración.

La valoración por retroceso también es útil para analizar muestras que contienen aniones que pueden formar precipitados con el analito bajo las condiciones analíticas. El exceso de EDTA forma complejos con el analito y previene la formación de precipitado.

Métodos por desplazamiento

En las valoraciones por desplazamiento, una cantidad no medida de una disolución que contiene el complejo de magnesio o zinc con EDTA se introduce a la disolución del analito. Si el analito forma complejos más estables que los iones magnesio o zinc, ocurre la siguiente reacción de desplazamiento:

$$MgY^{2-} + M^{2+} \rightarrow MY^{2-} + Mg^{2+}$$

donde M^{2+} representa el catión analito. El Mg^{2+} liberado o, en algunos casos el Zn^{2+}, se titula después con una disolución estándar de EDTA.

17D.8 Alcance de las valoraciones con EDTA

Las valoraciones complejométricas con EDTA se han aplicado a la determinación de prácticamente todos los metales catiónicos, con excepción de los iones de metales alcalinos. Dado que el EDTA forma complejos con la mayoría de los cationes, puede parecer que este reactivo carece de selectividad. Sin embargo, de hecho, se puede llevar a cabo un control estricto sobre las interferencias al regular el pH. Por ejemplo, comúnmente los cationes trivalentes se pueden titular sin interferencias por parte de las especies divalentes manteniendo la disolución a un pH cercano a 1 (véase la figura 17.12). A este pH, los quelatos divalentes menos estables no se forman a niveles significativos, mientras que los iones trivalentes forman complejos cuantitativamente.

De manera similar, los iones como el cadmio y el zinc, que no forman quelatos más estables con el EDTA que el magnesio, se pueden determinar en presencia de magnesio amortiguando la mezcla a un pH de 7 antes de la valoración. El eriocromo negro T funciona como un indicador para los puntos finales del cadmio o el zinc sin interferencias por parte del magnesio debido a que el quelato que forma el indicador con el magnesio no se forma a este pH.

Un **agente enmascarante** es un agente complejante que reacciona de manera selectiva con un componente de la disolución para prevenir que ese componente interfiera en una determinación.

Por último, la interferencia por parte de un catión en particular puede ser eliminada en ocasiones añadiendo un **agente enmascarante** apropiado, el cual es un ligando auxiliar que preferentemente forma complejos altamente estables con los iones interferentes.[9] Por lo tanto, el ion cianuro se utiliza de manera común como agente enmascarante con el fin de permitir la valoración de los iones magnesio y calcio en presencia de otros iones como el cadmio, cobalto, cobre, níquel, zinc y paladio. Todos estos iones forman complejos con el cianuro que son suficientemente estables para prevenir la reacción con el EDTA. El artículo 17.6 ilustra la manera en que los agentes enmascarantes y desenmascarantes pueden utilizarse para mejorar la selectividad de las reacciones con EDTA.

---

[8]Para una discusión acerca del procedimiento de valoración por retroceso, véase C. Macca y M. Fiorana, *J. Chem. Educ.,* **1986**, *63*, 121, DOI: 10.1021/ed063p121.

[9]Para mayor información, véase D. D. Perrin, *Enmascaramiento y desenmascaramiento de reacciones químicas,* Nueva York: Wiley-Interscience, 1970; J. A. Dean, *Manual de química analítica*, Nueva York: McGraw-Hill, 1995, pp. 3.92-3.111.

ARTÍCULO 17.6

Aumento de la selectividad de las valoraciones con EDTA utilizando agentes enmascarantes y desenmascarantes

El plomo, el magnesio y el zinc se pueden determinar en una muestra individual por medio de dos valoraciones con una disolución de EDTA estándar y una valoración con un estándar de Mg^{2+}. La muestra se trata primero con un exceso de NaCN, el cual enmascara el Zn^{2+} y evita que reaccione con el EDTA:

$$Zn^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Zn(CN)_4{}^{2-}$$

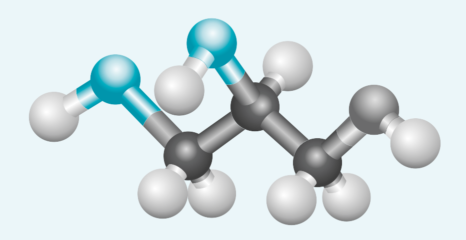
El Pb^{2+} y el Mg^{2+} se titulan entonces con una disolución de EDTA estándar. Después de que se alcanza el punto de equivalencia, una disolución con el agente formador de complejos BAL (2-3-dimercapto-1-propanol, $CH_2SHCHSHCH_2OH$), que se abreviará como $R(SH)_2$, se añade a la disolución. Este ligando bidentado reacciona de manera selectiva para formar un complejo con el Pb^{2+} que es mucho más estable que el PbY^{2-}:

$$PbY^{2-} + 2R(SH)_2 \rightarrow Pb(RS)_2 + 2H^+ + Y^{4-}$$

El Y^{4-} liberado se titula posteriormente con una disolución estándar de Mg^{2+}. Por último, el zinc se desenmascara añadiendo formaldehído:

$$Zn(CN)_4{}^{2-} + 4HCHO + 4H_2O \rightarrow Zn^{2+} + 4HOCH_2CN + 4OH^-$$

El Zn^{2+} liberado entonces se titula con la disolución estándar de EDTA.



Modelo molecular de BAL (2,3-dimercapto-1-propanol, $CH_2SHCHSHCH_2OH$).

Suponga que la valoración inicial de Mg^{2+} y Pb^{2+} requiere de 42.22 mL de EDTA 0.02064 M. La valoración del Y^{4-} liberado por el BAL consumió 19.35 mL de Mg^{2+} 0.007657 M. Después de añadir formaldehído, el Zn^{2+} liberado se tituló con 28.63 mL de una disolución de EDTA. Calcule el porcentaje de los tres elementos si se utilizó una muestra de 0.4085 g.

$$\text{cantidad de } (Pb^{2+} + Mg^{2+}) \text{ en mmol} = 42.22 \times 0.02064 = 0.87142$$

La segunda valoración dio la cantidad de Pb^{2+}. Por lo tanto:

$$\text{cantidad de } Pb^{2+} \text{ en mmol} = 19.35 \times 0.007657 = 0.14816$$

$$\text{cantidad de } Mg^{2+} \text{ en mmol} = 0.87142 - 0.14816 = 0.72326$$

Finalmente, con la tercera valoración se obtiene:

$$\text{cantidad de } Zn^{2+} \text{ en mmol} = 28.63 \times 0.02064 = 0.59092$$

(continúa)

Para obtener los porcentajes, se escribe:

$$\frac{0.14816 \cancel{\text{mmol Pb}} \times 0.2072 \text{ g Pb}/\cancel{\text{mmol Pb}}}{0.4085 \text{ g muestra}} \times 100\% = 7.515\% \text{ Pb}$$

$$\frac{0.72326 \cancel{\text{mmol Mg}} \times 0.024305 \text{ g Mg}/\cancel{\text{mmol Mg}}}{0.4085 \text{ g muestra}} \times 100\% = 4.303\% \text{ Mg}$$

$$\frac{0.59095 \cancel{\text{mmol Zn}} \times 0.06538 \text{ g Zn}/\cancel{\text{mmol Zn}}}{0.4085 \text{ g muestra}} \times 100\% = 9.459\% \text{ Zn}$$

17D.9 Determinación de la dureza del agua

El agua dura contiene iones de calcio, magnesio y metales pesados que forman precipitados con el jabón (pero no con los detergentes).

Históricamente, la "dureza" del agua se define en términos de la capacidad de los cationes en el agua para reemplazar los iones sodio o potasio en los jabones para formar productos muy poco solubles que producen "sarro" en el lavabo o la regadera. La mayoría de los cationes con cargas múltiples comparten esta propiedad indeseable. Sin embargo, en las aguas naturales, la concentración de los iones calcio y magnesio generalmente excede las de cualquier otro ion metálico. En consecuencia, la dureza se expresa actualmente en términos de la concentración de carbonato de calcio que es equivalente a la concentración total de todos los cationes multivalentes en la muestra.

La determinación de dureza es una prueba analítica útil que proporciona una medida de la calidad del agua para uso doméstico e industrial. Esta prueba es importante para la industria debido a que el agua dura, al calentarse, precipita carbonato de calcio, el cual tapa los calentadores y las tuberías.

La dureza del agua usualmente se determina por medio de una valoración con EDTA una vez que la muestra ha sido amortiguada a un pH de 10. El magnesio, que forma el complejo menos estable con el EDTA de todos los cationes multivalentes más comunes en las muestras de agua típica, no se titula hasta que se ha añadido una cantidad suficiente de reactivo para formar complejos con todos los otros cationes en la muestra. Por lo tanto, un indicador del ion magnesio, como la calmagita o el eriocromo negro T, puede funcionar como indicador para las valoraciones de dureza del agua. A menudo una pequeña concentración del quelato magnesio-EDTA se incorpora en la disolución amortiguadora o en el titulante para asegurar la presencia de suficientes iones magnesio para obtener una actividad del indicador satisfactoria. El artículo 17.7 muestra un ejemplo de un equipo para probar la dureza del agua de uso doméstico.

ARTÍCULO 17.7

Equipos de prueba para la dureza del agua

Los equipos de prueba para determinar la dureza del agua de uso doméstico están disponibles en las tiendas que venden ablandadores de agua y material para plomería. Generalmente consisten en un recipiente calibrado para contener un volumen conocido de agua, un paquete que contiene una cantidad apropiada de una mezcla amortiguadora sólida, una disolución indicadora y un frasco de disolución estándar de EDTA equipada con un gotero. En la **figura 17A.2** se muestra un equipo típico. Se cuenta el número de gotas de reactivo estándar necesarias para provocar un cambio de color. La disolución de EDTA se prepara generalmente con una concentración tal que una gota corresponde a un grano (aproximadamente 0.065 g) de carbonato de calcio por galón de agua. Los ablandadores de agua caseros que utilizan procesos de intercambio de iones se discuten en el artículo 31.2.



© Hach Company

Figura 17A.2 Equipo típico para probar la dureza del agua de uso doméstico.



La sal disódica de EDTA ($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$) es ampliamente utilizada para preparar disoluciones estándar de EDTA. El ácido libre también se utiliza; sin embargo, no es muy soluble en agua. Utilice un buscador para localizar las hojas de seguridad para estos reactivos. ¿Cuáles son las solubilidades de los dos reactivos en agua en g/100 mL? ¿Cuáles son, si existen, los riesgos de estos químicos para la salud? ¿Cuál es el intervalo J. T. Baker Safe-T-Data™ para la sal disódica? ¿Qué precauciones se recomiendan al trabajar con estos reactivos en el laboratorio? ¿Cómo se deben desechar los reactivos o disoluciones que los contienen?

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

17.1 Defina:
- ******a)* ligando.
- *b)* quelato.
- **c)* agente quelante tetradentado.
- *d)* indicador de absorción.
- **e)* valoración argentométrica.
- *f)* constante de formación condicional.
- **g)* valoración por desplazamiento de EDTA.
- *h)* dureza del agua.

17.2 ¿Por qué se prefieren los ligandos multidentados sobre los unidentados para las valoraciones complejométricas?

***17.3** Describa los tres métodos generales para llevar a cabo valoraciones con EDTA. ¿Cuáles son las ventajas de cada método?

17.4 Escriba las ecuaciones químicas y las expresiones de la constante de equilibrio para la formación sucesiva de:
- **a)* $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$.
- *b)* $Ni(CN)_4^{2-}$.
- *c)* $Cd(SCN)_3^{-}$.

***17.5** Explique cómo están relacionadas las constantes de formación sucesiva y global.

17.6 Escriba las ecuaciones químicas para los siguientes iones complejos:
- *a)* hexaminzinc(II)
- *b)* dicloroargentato
- *c)* disulfatocuprato(II)
- *d)* tioxalatoferrato(III)
- *e)* hexacianoferrato(II)

***17.7** ¿En qué aspecto es superior el método de Fajans al método de Volhard para la valoración del ion cloruro?

17.8 De manera breve, explique por qué un producto poco soluble debe ser removido por filtración antes de hacer una valoración por retroceso del exceso de ion plata en la determinación de Volhard para:
- *a)* ion cloruro.
- *b)* ion cianuro.
- *c)* ion carbonato.

***17.9** ¿Por qué cambia el signo en la carga en la superficie de las partículas de precipitado en el punto de equivalencia de una valoración?

17.10 Describa un método para la determinación de K^+ basado en argentometría. Escriba las ecuaciones balanceadas para las reacciones químicas.

***17.11** Formule ecuaciones basadas en las constantes de disociación ácida y $[H^+]$ para el valor alfa más alto de cada uno de los ligandos ácidos débiles siguientes:

a) acetato (α_1)
b) tartrato (α_2)
c) fosfato (α_3)

17.12 Escriba las constantes de formación condicional para complejos 1:1 de Fe(III) con cada uno de los ligandos en el problema 17.11. Exprese estas constantes en función del valor α y la constante de formación. Exprese también la constante condicional en términos de concentraciones, como en la ecuación 17.20.

***17.13** Escriba la constante de formación condicional global para $[Fe(ox)_3]^{3-}$ en términos de α_2 para el ácido oxálico y el valor β para el complejo. Exprese también la constante condicional en términos de concentraciones, como en la ecuación 17.20.

17.14 Proponga un método complejométrico para la determinación de los componentes individuales en una disolución que contiene In^{3+}, Zn^{2+} y Mg^{2+}.

***17.15** Dada una reacción de formación de complejos global de $M + nL \rightleftharpoons ML_n$, con una constante de formación global de β_n, demuestre que la siguiente relación es válida:

$$\log \beta_n = pM + npL - pML_n$$

17.16 ¿Por qué se añade generalmente una pequeña cantidad de MgY^{2-} a una muestra de agua que se va a titular para dureza?

***17.17** Una disolución de EDTA se preparó disolviendo 3.426 g de $Na_2H_2Y_2.2H_2O$ purificado y seco en suficiente agua para obtener 1.000 L. Calcule la concentración molar, dado que el soluto contenía 0.3% de humedad en exceso (véase la sección 17D.1).

17.18 Se preparó una disolución disolviendo aproximadamente 3.0 g de $NaH_2Y_2{\cdot}2H_2O$ en casi 1 L de agua y se estandarizó contra alícuotas de 50.00 mL de Mg^{2+} 0.004423 M. Se requirió una valoración promedio de 30.27 mL. Calcule la concentración molar del EDTA.

***17.19** Una disolución contiene 1.569 mg de $CoSO_4$ (155.0 g/mol) por mililitro. Calcule:

a) el volumen de EDTA 0.007840 M que se necesita para titular una alícuota de 25.00 mL de esta disolución.
b) el volumen de Zn^{2+} 0.009275 M que se necesita para titular el exceso de reactivo después de añadir 50.00 mL de EDTA 0.007840 M a una alícuota de 25.00 mL de esta disolución.
c) el volumen de EDTA 0.007840 M que se necesita para titular el Zn^{2+} que fue desplazado por el Co^{2+} después de la adición de un exceso no medido de ZnY^{2-} a una alícuota de 25.00 mL de la disolución de $CoSO_4$. La reacción es:

$$Co^{2+} + ZnY^{2-} \rightarrow CoY^{2-} + Zn^{2+}$$

17.20 Calcule el volumen de EDTA 0.0500 M que se necesita para titular:

**a)* 29.13 mL de $Mg(NO_3)_2$ 0.0598 M.
b) el Ca en 0.1598 g de $CaCO_3$.
**c)* el Ca en 0.4861 g de un espécimen mineral que tiene 81.4% de brucita, $CaHPO_4.2H_2O$ (172.09 g/mol).
d) el Mg en una muestra de 0.1795 g del mineral hidromagnesita, $3MgCO_3Mg(OH)_2.3H_2O$ (365.3 g/mol).
**e)* el Ca y el Mg en una muestra de 0.1612 g que contiene 92.5% de dolomita, $CaCO_3.MgCO_3$ (184.4 g/mol).

***17.21** El Zn en una muestra de 0.7457 g de polvo para pies se tituló con 22.57 mL de EDTA 0.01639 M. Calcule el porcentaje de Zn en esta muestra.

17.22 El revestimiento de Cr en una superficie que mide 3.00 × 4.00 cm se disolvió en HCl. El pH se ajustó adecuadamente, después de lo cual se introdujeron 15.00 mL de EDTA 0.01768 M. El exceso de reactivo requirió 4.30 mL de Cu^{2+} 0.008120 M para la valoración por retroceso. Calcule el peso promedio de Cr por centímetro cuadrado de superficie.

17.23 Una disolución de nitrato de plata contiene 14.77 g de un estándar primario de $AgNO_3$ en 1.00 L. ¿Qué volumen de esta disolución se necesita para reaccionar con:

**a)* 0.2631 g de NaCl?
b) 0.1799 g de Na_2CrO_4?
**c)* 64.13 mg de Na_3AsO_4?
d) 381.1 mg de $BaCl_2.2H_2O$?
**e)* 25.00 mL de Na_3PO_4 0.05361 M?
f) 50.00 mL de H_2S 0.01808 M?

17.24 ¿Cuál es la concentración molar analítica de una disolución de nitrato de plata si una alícuota de 25.00 mL reacciona con cada cantidad enlistada en el problema 17.23?

17.25 ¿Cuál es el volumen mínimo de $AgNO_3$ 0.09621 M que se necesita para asegurarse de que hay un exceso del ion plata en la valoración de:

**a)* una muestra de NaCl impuro que pesa 0.2513 g?
b) una muestra de 0.3462 g que contiene 74.52% (p/p) de $ZnCl_2$?
**c)* 25.00 mL de $AlCl_3$ 0.01907 M?

17.26 Una valoración de Fajans de una muestra de 0.7908 g requirió 45.32 mL de $AgNO_3$ 0.1046 M. Exprese los resultados de este análisis en términos del porcentaje de:

a) Cl^-.
b) $BaCl_2.H_2O$.
c) $ZnCl_2.2NH_4Cl$ (243.28 g/mol).

***17.27** El Tl en una muestra de 9.57 g de raticida se oxidó a su estado trivalente y se trató con un exceso no medido de una disolución de Mg/ EDTA. La reacción es:

$$Tl^{3+} + MgY^{2-} \rightarrow TlY^- + Mg^{2+}$$

La valoración del Mg^+ liberado requirió 12.77 mL de EDTA 0.03610 M. Calcule el porcentaje de Tl_2SO_4 (504.8 g/mol) en la muestra.

17.28 Una disolución de EDTA se preparó disolviendo aproximadamente 4 g de la sal disódica en aproximadamente 1 L de agua. Un promedio de 42.35 mL de esta disolución se

utilizó para titular alícuotas de 50.00 mL de un estándar que contenía 0.7682 g de $MgCO_3$ por litro. La valoración de una muestra de agua mineral de 25.00 mL a pH 10 requirió 18.81 mL de la disolución de EDTA. Una alícuota de 50.00 mL del agua mineral se hizo fuertemente alcalina para precipitar el magnesio como $Mg(OH)_2$. La valoración con un indicador calcio-específico requirió 31.54 mL de la disolución de EDTA. Calcule:

a) la concentración molar de la disolución de EDTA.
b) la concentración de $CaCO_3$ en el agua mineral en ppm.
c) la concentración de $MgCO_3$ en el agua mineral en ppm.

***17.29** Una alícuota de 50.00 mL de una disolución que contenía hierro(II) y hierro(III) requirió 10.98 mL de EDTA 0.01500 M cuando se tituló a pH de 2.0 y 23.70 mL cuando se tituló a pH de 6.0. Exprese la concentración para cada soluto en partes por millón.

17.30 Una muestra de orina recolectada durante 24 horas se diluyó a 2.000 L. Después de que la disolución se amortiguó a pH de 10, una alícuota de 10.00 mL se tituló con 23.57 mL de EDTA 0.004590 M. El calcio en una segunda alícuota de 10.00 mL se aisló como $CaC_2O_4(s)$, se redisolvió en ácido y se tituló con 10.53 mL de la disolución de EDTA. Asumiendo que de 15 a 300 mg de magnesio y de 50 a 400 mg de calcio por día son los valores normales, ¿caía la muestra en estos intervalos?

***17.31** Una muestra de 1.509 g de una aleación de Pb/Cd se disolvió en ácido y se diluyó a exactamente 250.0 mL en un matraz volumétrico. Una alícuota de 50.00 mL de la disolución diluida se llevó a un pH de 10.0 con una disolución amortiguadora de NH_4^+/NH_3; la valoración subsecuente involucró ambos cationes y requirió de 28.89 mL de EDTA 0.06950 M. Una segunda alícuota de 50.00 mL se llevó a un pH de 10.0 con una disolución amortiguadora de HCN/NaCN, la cual también sirvió para enmascarar el Cd^{2+}; 11.56 mL de la disolución de EDTA fueron necesarios para titular el Pb^{2+}. Calcule el porcentaje de Pb y Cd en la muestra.

17.32 Una muestra de 0.6004 g de Ni/Cu se disolvió en ácido y se diluyó a 100.0 mL en un matraz volumétrico. La valoración de ambos cationes en una alícuota de 25.00 mL de esta disolución requirió de 45.81 mL de EDTA 0.05285 M. Posteriormente se introdujeron ácido mercaptoacético y NH_3. La producción de un complejo de Cu con los compuestos anteriormente mencionados resultó en la liberación de una cantidad de EDTA equivalente, que para su valoración requirió de 22.85 mL de Mg^{2+} 0.07238 M. Calcule el porcentaje de Cu y de Ni en la aleación.

***17.33** La calamina, que se usa para aliviar las irritaciones de la piel, es una mezcla de óxidos de zinc y hierro. Una muestra de 1.056 g de calamina seca se disolvió en un ácido y se diluyó a 250.0 mL. Se añadió fluoruro de potasio a una alícuota de 10.00 mL de la disolución diluida para enmascarar el hierro; después de ajustar el pH, el Zn^{2+} consumió 38.37 mL de EDTA 0.01133 M. Una segunda alícuota de 50.00 mL se amortiguó y se tituló con 2.30 mL de una disolución de ZnY^{2-} 0.002647 M:

$$Fe^{3+} + ZnY^{2-} \rightarrow FeY^{-} + Zn^{2+}$$

Calcule los porcentajes de ZnO y Fe_2O_3 en la muestra.

***17.34** Una muestra de 3.650 g que contenía bromuro y bromato se disolvió en suficiente agua para obtener 250.0 mL. Después de acidificarla, se introdujo nitrato de plata a una alícuota de 25.00 mL para precipitar AgBr, el cual se filtró, se lavó y se redisolvió en una disolución amoniacal de teracianoniquelato(II) de potasio:

$$Ni(CN)4^{2-} + 2AgBr(s) \rightarrow 2Ag(CN)_2^{-} + Ni^{2+} + 2Br^{-}$$

El ion níquel liberado requirió 26.73 mL de EDTA 0.02089 M. El bromato en una alícuota de 10.00 mL se redujo a bromuro con arsénico(III) antes de añadirle nitrato de plata. Se utilizó el mismo procedimiento y el ion níquel liberado se tituló con 21.94 mL de la disolución de EDTA. Calcule los porcentajes de NaBr y de $NaBrO_3$ en la muestra.

17.35 El ion potasio en una muestra de 250.0 mL de agua mineral se precipitó con tetrafenilborato de sodio:

$$K^{+} + B(C_6H_5)_4^{-} \rightarrow KB(C_6H_5)(s)$$

El precipitado se filtró, se lavó y se redisolvió en un disolvente orgánico. Se añadió un exceso del quelato de mercurio(II)/EDTA:

$$4HgY22\ 1\ B(C6H4)42\ 1\ 4H2O \rightarrow$$
$$H_3BO_3 + 4C_6H_5Hg^{+} + 4HY^{3-} + OH^{-}$$

El EDTA liberado se tituló con 29.64 mL de Mg^{2+} 0.05581 M. Calcule la concentración del ion potasio en partes por millón.

***17.36** El cromel es una aleación compuesta de níquel, hierro y cromo. Una muestra de 0.6553 g se disolvió y se diluyó a 250.0 mL. Cuando una alícuota de 50.00 mL de EDTA 0.05173 M se mezcló con un volumen igual de la muestra diluida, los tres iones se quelaron y se necesitó de una valoración por retroceso con 5.34 mL de cobre(II) 0.06139 M. El cromo en una segunda alícuota de 50.0 mL se enmascaró mediante la adición de hexametilentetramina; la valoración del Fe y del Ni requirió de 36.98 mL de EDTA 0.05173 M. El hierro y el cromo se enmascararon con pirofosfato en una tercera alícuota de 50.0 mL, y el níquel se tituló con 24.53 mL de la disolución de EDTA. Calcule el porcentaje de níquel, cromo y hierro en la aleación.

17.37 Una muestra de 0.3304 g de latón (que contiene plomo, zinc, cobre y estaño) se disolvió en ácido nítrico. El poco soluble $SnO_2·4H_2O$ se removió por filtración y el filtrado y los lavados se combinaron y se diluyeron a 500.0 mL. Una alícuota de 10.00 mL se amortiguó;

la valoración de plomo, zinc y cobre en esta alícuota requirió de 34.78 mL de EDTA 0.002700 M. El cobre en una alícuota de 25.00 mL se enmascaró con tiosulfato; el plomo y el zinc se titularon después con 25.62 mL de la disolución de EDTA. El ion cianuro se utilizó para enmascarar el cobre y el zinc en una alícuota de 100.0 mL; 10.00 mL de la disolución de EDTA fueron necesarios para titular el ion plomo. Determine la composición de la muestra de latón; calcule el porcentaje de estaño por diferencia.

***17.38** Calcule las constantes condicionales para la formación de un complejo de EDTA con Fe^{2+} a un pH de *a)* 6.0, *b)* 8.0 y *c)* 10.0.

17.39 Calcule las constantes condicionales para la formación de un complejo de EDTA con Ba^{2+} a un pH de *a)* 5.0, *b)* 7.0, *c)* 9.0 y *d)* 11.0.

17.40 Construya una curva de valoración para 50.00 mL de Sr^{2+} 0.01000 M con EDTA 0.02000 M en una disolución amortiguada a pH de 11.0. Calcule los valores de pSr después de la adición de 0.00, 10.00, 24.00, 24.90, 25.00, 25.10, 26.00 y 30.00 mL de titulante.

17.41 Construya una curva de valoración para 50.00 mL de Fe^{2+} 0.0150 M con EDTA 0.0300 M en una disolución amortiguada a pH de 7.0. Calcule los valores de pFe después de la adición de 0.00, 10.00, 24.00, 24.90, 25.00, 25.10, 26.00 y 30.00 mL de titulante.

***17.42** La valoración de Ca^{2+} y Mg^{2+} en una muestra de 50.00 mL de agua dura requirió de 23.65 mL de EDTA 0.01205 M. Una segunda alícuota de 50.00 mL se hizo fuertemente básica para precipitar el Mg^{2+} como $Mg(OH)_2(s)$. El sobrenadante líquido se tituló con 14.53 mL de la disolución de EDTA. Calcule:

a) la dureza total de la muestra de agua, expresada en ppm de $CaCO_3$.

b) la concentración total de $CaCO_3$ en la muestra en ppm.

c) la concentración de $MgCO_3$ en la muestra en ppm.

17.43 **Desafío:** El sulfuro de zinc, ZnS, es poco soluble la mayoría de las veces. Con el amoniaco, el Zn^{2+} forma cuatro complejos, $Zn(NH_3)^{2+}$, $Zn(NH_3)_2{}^{2+}$, $Zn(NH_3)_3{}^{2+}$ y el $Zn(NH_3)_4{}^{2+}$. El amoniaco es, por supuesto, una base, y el S^{2-} es el anión del ácido diprótico débil, H_2S. Encuentre la solubilidad molar del sulfuro de zinc en:

a) Agua con pH de 7.0.

b) Una disolución que contiene NH_3 0.100 M.

c) Una disolución amortiguadora de pH 9.0 de amoniaco/ion amonio con una concentración total de $NH_3/NH_4{}^+$ 0.100 M.

d) La misma disolución que en el inciso *c),* con excepción de que esta contiene además EDTA 0.100 M.

e) Utilice un buscador para localizar la ficha de datos de seguridad (FDS) para el ZnS. Determine cuáles son los riesgos del ZnS para la salud.

f) Determine si hay algún pigmento fosforescente que contenga ZnS. ¿Qué activa el pigmento para “brillar en la oscuridad”?

g) Determine cuáles son los usos que tiene el ZnS en la fabricación de componentes ópticos. ¿Por qué es útil el ZnS para estos componentes?



Métodos electroquímicos

PARTE IV



CAPÍTULO 18 Introducción a la electroquímica



© Norbert Wu/Imágenes Minden/Corbis

Desde los primeros días de la ciencia experimental, investigadores como Galvani, Volta y Cavendish observaron que la electricidad interacciona de formas interesantes e importantes con los tejidos animales. Por ejemplo, las cargas eléctricas provocan que los músculos se contraigan. Quizá más sorprendente es que algunos animales como el pez torpedo (mostrado en la fotografía) produce una carga mediante vías fisiológicas. Las "aletas" planas del torpedo tienen más de 50 mil millones de terminales nerviosas que rápidamente emiten acetilcolina almacenada en la parte inferior de membranas localizadas en ellas. La acetilcolina provoca que los iones sodio fluyan a través de las membranas, produciendo una rápida separación de carga y, por lo tanto, una diferencia de potencial, o voltaje, a través de la membrana.[1] La diferencia de potencial genera una corriente eléctrica de varios amperes en el agua de mar que lo rodea y que puede ser utilizada para aturdir o matar presas, detectar y resguardarse de depredadores o para navegar. Los dispositivos naturales para separar carga y crear diferencias de potencial eléctrico son relativamente poco comunes, pero los humanos hemos aprendido a separar cargas de manera mecánica, metalúrgica y química para crear celdas, baterías y otros dispositivos de almacenamiento útiles.

Ahora enfocamos nuestra atención en varios métodos analíticos que están basados en reacciones de oxidación/reducción. Estos métodos, los cuales se describen a lo largo de los capítulos 18 a 23, incluyen valoraciones (o titulaciones) de oxidación/reducción, potenciometría, coulombimetría, electrogravimetría y voltametría. En este capítulo presentamos los fundamentos de electroquímica necesarios para comprender los principios de estos procedimientos.

18A CARACTERIZACIÓN DE REACCIONES DE OXIDACIÓN/REDUCCIÓN

En ocasiones, las reacciones de **oxidación/reducción** son llamadas reacciones **redox**.

Un **agente reductor** es un donador de electrones. Un **agente oxidante** es un aceptor de electrones.

En una **reacción de oxidación/reducción**, los electrones son transferidos de un reactante hacia otro. Un ejemplo es la oxidación de los iones de hierro(II) por parte de los iones cerio(IV). La reacción es descrita por la ecuación

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+} \quad (18.1)$$

En esta reacción, un electrón es transferido desde el Fe^{2+} hacia el Ce^{4+} para formar iones Ce^{3+} y Fe^{3+}. Una sustancia que tiene una fuerte afinidad por los electrones, como el Ce^{4+}, se conoce como **agente oxidante**, u **oxidante**. Un **agente reductor**, o **reductor**, es una

[1]Y. Dunant y M. Israel, *Sci. Am.* **1985**, *252*, 58, DOI: 10.1038/scientificamerican0485-58.

especie química, tal como el Fe^{2+}, que dona un electrón a otra especie. Para describir el comportamiento químico representado por la ecuación 18.1, decimos que el Fe^{2+} es oxidado por el Ce^{4+}; de manera similar, el Ce^{4+} es reducido por el Fe^{2+}.

Podemos separar cada ecuación de oxidación/reducción en dos semireacciones para mostrar cuál de las especies químicas gana electrones y cuál los pierde. Por ejemplo, la ecuación 18.1 es la suma de dos semireacciones

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad \text{(reducción del } Ce^{4+}\text{)}$$

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^- \qquad \text{(oxidación del } Fe^{2+}\text{)}$$

Es importante entender que si bien podemos escribir una ecuación para una semirreacción en la cual los electrones son consumidos o generados, no podemos observar una semirreacción aislada experimentalmente porque siempre debe haber una segunda semirreacción que funciona como una fuente de electrones o un depósito de electrones. En otras palabras, una semirreacción individual es un concepto teórico.

Las reglas para balancear semirreacciones (véase el artículo 18.1) son las mismas que aquellas para otros tipos de reacciones; es decir, el número de átomos de cada elemento, así como la carga neta en cada lado de la ecuación, debe ser la misma. Por lo tanto, para la oxidación de Fe^{2+} por MnO_4^-, las semirreacciones son

$$MnO^{4-} + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$5Fe^{2+} \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + 5e^-$$

En la primera semirreacción, la carga neta del lado izquierdo es $(-1 - 5 + 8) = +2$, la cual es la misma que la carga del lado derecho. Observe también que multiplicamos la segunda semirreacción por 5 de tal manera que el número de electrones perdidos por el Fe^{2+} es igual al número ganado por el MnO_4^-. Podemos escribir una ecuación iónica neta balanceada para la reacción general al añadir las dos semirreacciones

$$MnO^{4-} + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

18A.1 Comparación de reacciones redox con reacciones ácido/base

Recuerde que en el concepto de Brønsted/Lowry una reacción ácido/base es descrita por la ecuación

$$\text{ácido}_1 + \text{base}_2 \rightleftharpoons \text{base}_1 + \text{ácido}_2$$

Las reacciones de oxidación/reducción pueden ser vistas en una forma análoga al concepto de reacciones ácido/base de Brønsted-Lowry (véase la sección 9A.2). En ambas, una o más partículas cargadas son transferidas desde un donador hacia un aceptor; en la oxidación/reducción las partículas son los electrones y en la neutralización son los protones. Cuando un ácido dona un protón, se convierte en una base conjugada capaz



Derechos de autor 1993 con autorización de Johnny Hart y Creators Syndicate, Inc.

ARTÍCULO 18.1

Balanceo de ecuaciones redox

El saber cómo balancear las reacciones de oxidación/reducción es esencial para comprender todos los conceptos que se abordan en este capítulo. Aunque probablemente recuerde esta técnica de su curso de Química General, presentamos aquí una rápida revisión para recordarle cómo funciona el proceso. Para que practique, completaremos y balancearemos la siguiente ecuación después de añadir H^+, OH^- o H_2O cuando sea requerido.

$$MnO_4^- + NO_2^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + NO_3^-$$

Primero, escribimos y balanceamos las dos semirreacciones. Para MnO_4^-, escribimos

$$MnO_4^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$$

Para tener en cuenta los cuatro átomos de oxígeno del lado izquierdo de la ecuación, agregamos $4H_2O$ del lado derecho. Entonces, para balancear los átomos de hidrógeno debemos incluir $8H^+$ del lado izquierdo:

$$MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

Para balancear la carga, necesitamos añadir 5 electrones del lado izquierdo de la ecuación. Entonces,

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

Para la otra semirreacción,

$$NO_2^- \rightleftharpoons NO_3^-$$

añadimos un H_2O al lado izquierdo de la ecuación para proporcionar el oxígeno necesario y $2H^+$ en el lado derecho para balancear el hidrógeno:

$$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 2H^+$$

Entonces, añadimos dos electrones del lado derecho para balancear la carga:

$$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 2H^+ + 2e^-$$

Antes de combinar las dos ecuaciones, debemos multiplicar la primera por 2 y la segunda por 5 para que el número de electrones perdidos sea igual al número de electrones ganados. Después juntamos las dos semirreacciones para obtener

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10e^- + 5N_2O^- + 5H_2O \rightleftharpoons$$
$$2Mn^{2+} + 8H_2O + 5NO_3^- + 10H^+ + 10e^-$$

Esta ecuación se reordena para obtener la ecuación balanceada

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5NO_2^- \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$$

de aceptar un protón. Por analogía, cuando un agente reductor dona un electrón, se convierte en un agente oxidante, pero esa terminología es poco común, si es que es utilizada alguna vez. Con esta idea en mente, podemos escribir una ecuación generalizada para una reacción redox como

$$A_{red} + B_{ox} \rightleftharpoons A_{ox} + B_{red} \quad (18.2)$$

En esta ecuación, B_{ox}, la forma oxidada de la especie B, acepta electrones de A_{red} para formar el nuevo reductor, B_{red}. Al mismo tiempo, el reductor A_{red}, al donar electrones, se convierte en un agente oxidante, A_{ox}. Si por evidencia química sabemos que el equilibrio en la ecuación 18.2 se encuentra desplazado hacia la derecha, podemos decir que B_{ox} es un mejor aceptor (un oxidante más fuerte) que A_{ox}. De igual forma, A_{red} es un donador de electrones más eficiente (mejor reductor) que B_{red}.



Charles D. Winters

Figura 18.1 Fotografía de un "árbol de plata", que se forma al sumergir un cable de cobre en espiral en una disolución de nitrato de plata.

EJEMPLO 18.1

Las siguientes reacciones son espontáneas y, por lo tanto, proceden hacia el lado derecho, como se escribe a continuación:

$$2H^+ + Cd(s) \rightleftharpoons H_2 + Cd^{2+}$$

$$2Ag^+ + H_2(g) \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2H^+$$

$$Cd^{2+} + Zn(s) \rightleftharpoons Cd(s) + Zn^{2+}$$

¿Qué podemos deducir con respecto a la fuerza de H^+, Ag^+, Cd^{2+} y Zn^{2+} como aceptores de electrones (o agentes oxidantes)?

Solución

La segunda reacción establece que Ag^+ es un aceptor de electrones más efectivo que H^+; la primera reacción demuestra que H^+ es más efectivo que Cd^{2+}. Por lo tanto, el orden de la fuerza oxidante es $Ag^+ > H^+ > Cd^{2+} > Zn^{2+}$.

18A.2 Reacciones de oxidación/reducción en celdas electroquímicas

Varias reacciones de oxidación/reducción pueden ser realizadas de dos maneras físicas muy diferentes. En una de ellas, la reacción se realiza al poner en contacto directo al oxidante y al reductor en un contenedor adecuado. En la segunda, la reacción se realiza en una celda electroquímica en la cual los reactantes no entran en contacto directo uno con el otro. Un ejemplo espectacular del contacto directo es el famoso experimento del "árbol de plata", en el cual una pieza de cobre es sumergida en una disolución de nitrato de plata (véase la **figura 18.1**). Los iones plata migran al metal y son reducidos:

❮ Para una ilustración interesante de esta reacción, sumerja una pieza de cobre en una disolución de nitrato de plata. El resultado es la deposición de la plata sobre el cobre en forma de "árbol de plata". Véase la figura 18.1 y la lámina a color 10 del material de apoyo al final del libro.

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$$

Al mismo tiempo, una cantidad equivalente de cobre es oxidada:

$$Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$$

Al multiplicar por dos la semirreacción de plata y sumar las reacciones, obtenemos una ecuación iónica neta para el proceso general:

$$2Ag^+ + Cu(s) \rightleftharpoons 2Ag(s) + Cu^{2+} \tag{18.3}$$

Un aspecto característico de las reacciones de oxidación/reducción es que la transferencia de electrones —y, por lo tanto, una reacción neta idéntica— se puede producir en una **celda electroquímica** en la cual el agente oxidante y el agente reductor están físicamente separados uno de otro. La **figura 18.2*a*** muestra un arreglo de ese tipo. Observe que un **puente salino** aísla los reactantes (o reactivos), pero mantiene el contacto eléctrico entre las dos partes de la celda. Como se muestra en la figura, cuando se conecta un voltímetro de alta resistencia interna, se dice que la celda está en **circuito abierto** y entrega el potencial completo de celda. Cuando el circuito está abierto, no ocurre ninguna reacción neta en la celda, aunque debemos mostrar que la celda tiene **potencial** para hacer trabajo. El voltímetro mide la diferencia de potencial, o **voltaje**, entre dos electrodos en cualquier instante. Este voltaje es una medida de la tendencia al equilibrio de la reacción de celda.

Los puentes salinos son ampliamente utilizados en electroquímica para prevenir la mezcla del contenido de dos disoluciones de electrolitos que conforman la celda electroquímica. Normalmente, los dos extremos del puente salino son ajustados con discos de vidrio sinterizado u otros materiales porosos para evitar que el líquido se transfiera de una parte de la celda hacia la otra.

En la **figura 18.2*b***, la celda está conectada de tal manera que los electrones pueden pasar a través de un circuito externo de baja resistencia. La energía potencial de la celda se convierte ahora en energía eléctrica para encender una lámpara, echar a andar un motor o realizar otro tipo de trabajo eléctrico. En la celda representada en la figura 18.2*b*, el cobre metálico es oxidado en el electrodo izquierdo, los iones plata son reducidos en el electrodo derecho y los electrones fluyen a través de un circuito externo hacia el electrodo de plata. Conforme la reacción procede, el potencial de celda, inicialmente de 0.412 V cuando el circuito está abierto, disminuye continuamente y se aproxima a cero a medida que la reacción global se aproxima al equilibrio. Cuando la celda está en equilibrio, la reacción directa (de izquierda a derecha) ocurre a la misma velocidad que la reacción inversa (de derecha a izquierda) y el voltaje es cero. Una celda con voltaje cero no realiza trabajo, como cualquiera ha podido comprobar cuando se ha encontrado con una batería "muerta" en la luz de un flash o en una computadora portátil.

Cuando las disoluciones de $CuSO_4$ y $AgNO_3$ son 0.200 M, la celda tiene un potencial de 0.412 V, como muestra la figura 18.2*a*.

La expresión de la constante de equilibrio para la reacción mostrada en la ecuación 18.3 es

$$K_{eq} = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]} = 4.1 \times 10^{15} \quad (18.4)$$

Esta expresión es válida si la reacción ocurre directamente entre los reactantes o si sucede en la celda electroquímica.

Cuando se alcanza el voltaje cero en la celda de la figura 18.2*b*, las concentraciones de los iones Cu(II) y Ag(I) tendrán valores que satisfacen la expresión de la constante de equilibrio mostrada en la ecuación 18.4. A partir de este punto, no ocurrirá ningún flujo neto de electrones. *Es importante reconocer que la reacción general y su posición de equilibrio son totalmente independientes de la forma en la que ocurre la reacción*, ya sea una reacción directa en una disolución o indirecta en una celda electroquímica.

18B CELDAS ELECTROQUÍMICAS

Podemos estudiar el equilibrio de oxidación/reducción de manera práctica al medir los potenciales de las celdas electroquímicas en las cuales participan las dos semirreacciones que conforman el equilibrio. Por esta razón, debemos considerar algunas características de las celdas electroquímicas.

Al alcanzar el equilibrio, las dos semirreacciones en la celda continúan llevándose a cabo, pero sus velocidades son iguales.

Una celda electroquímica consiste en dos conductores llamados **electrodos**, cada uno de los cuales está sumergido en una disolución de electrolito. En la mayoría de las celdas que serán de nuestro interés, las disoluciones que rodean a los dos electrodos son distintas y deben estar separadas para evitar la reacción directa entre los reactantes. La forma más común de evitar que se mezclen es colocar un puente salino entre las disoluciones, como el que se muestra en la figura 18.2. La conducción de la electricidad de una disolución de electrolito hacia la otra ocurre por la migración de iones potasio en una dirección y de iones cloruro en la otra dirección a través del puente. Sin embargo, se evita el contacto directo entre los iones cobre y plata.

En algunas celdas los electrodos comparten algunos electrolitos comunes; estas celdas son conocidas como **celdas sin contacto líquido**. Un ejemplo de celda de este tipo se muestra en la figura 19.2 y el ejemplo 19.7.

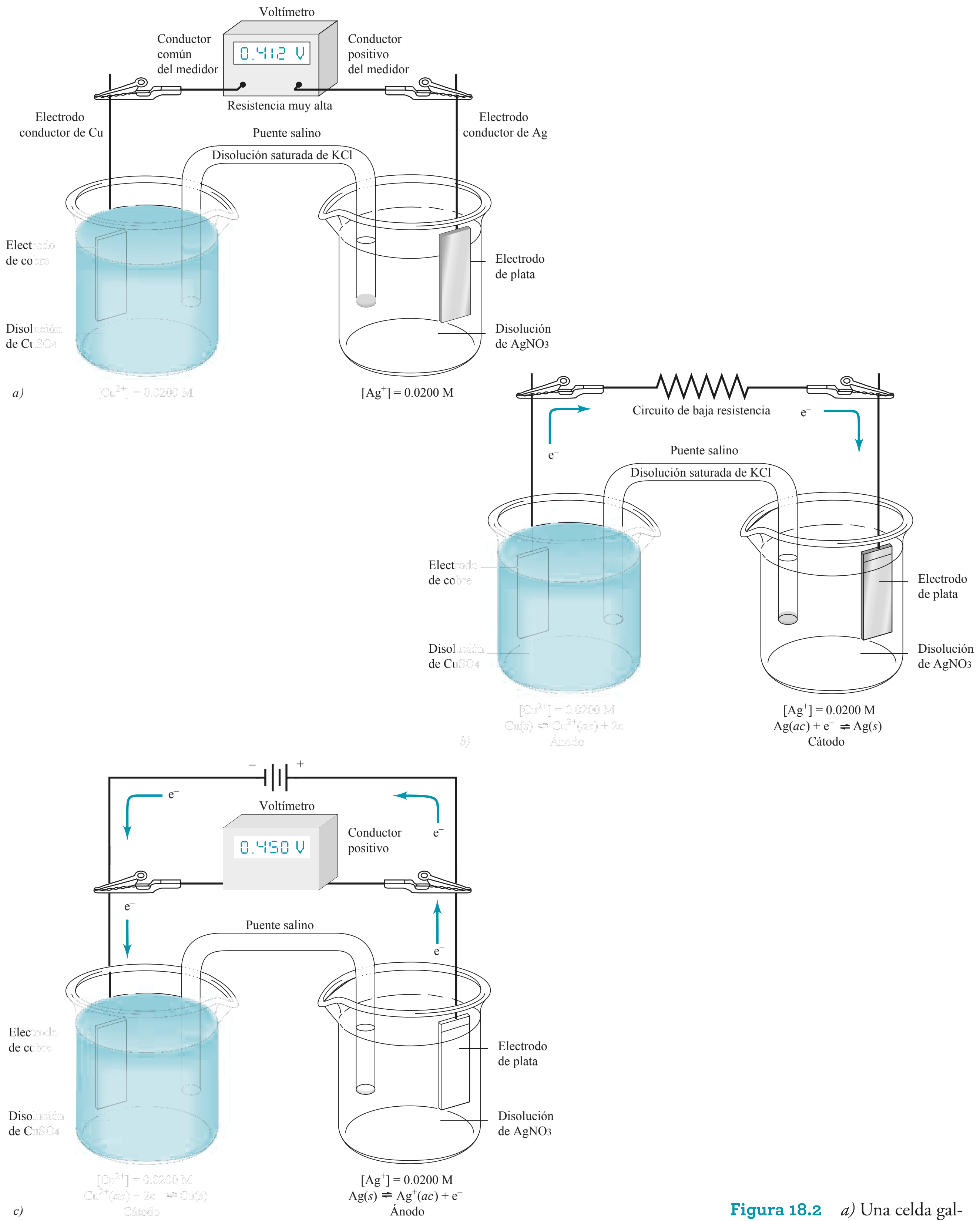


Figura 18.2 *a)* Una celda galvánica en circuito abierto. *b)* Una celda galvánica realizando trabajo. *c)* Una celda electrolítica.

18B.1 Cátodos y ánodos

Un **cátodo** es un electrodo donde ocurre la reducción. Un **ánodo** es un electrodo donde se lleva cabo la oxidación.

El **cátodo** en una celda electroquímica es el electrodo en el cual ocurre la reducción. El **ánodo** es el electrodo en el cual ocurre la oxidación.

Los ejemplos de reacciones catódicas típicas incluyen

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$$

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightleftharpoons NH4^+ + 3H_2O$$

La reacción $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$ ocurre en el cátodo cuando una disolución acuosa no contiene especies que son más fáciles de reducir que el H^+.

Podemos forzar a que ocurra una reacción al aplicar un potencial adecuado a un electrodo fabricado de un material no reactivo, como el platino. Observe que la reducción de NO_3^- en la tercera reacción revela que los aniones pueden migrar hacia un cátodo y ser reducidos.

Las reacciones anódicas típicas incluyen

$$Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$$

$$2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2(g) + 2e^-$$

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$$

La semirreacción Fe^{2+}/Fe^{3+} puede parecer algo inusual porque es un catión (y no un anión) el que migra al ánodo y dona un electrón. La oxidación de un catión en un ánodo o la reducción de un anión en un cátodo es un proceso relativamente común.

La primera reacción requiere un ánodo de cobre, pero las otras dos pueden llevarse a cabo en la superficie de un electrodo inerte de platino.

18B.2 Tipos de celdas electroquímicas

Las **celdas galvánicas** almacenan energía eléctrica; las **celdas electrolíticas** consumen electricidad.

Las celdas electroquímicas son galvánicas o electrolíticas. También pueden clasificarse como reversibles o irreversibles.

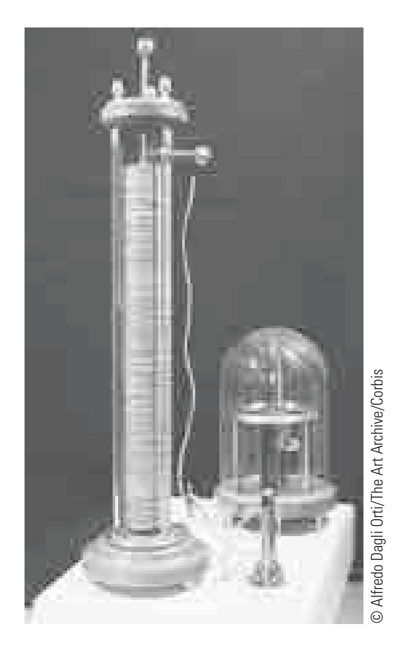
La reacción $2H_2O \rightleftharpoons O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$ se lleva a cabo en el ánodo cuando una disolución acuosa no contiene especies que sean más fáciles de oxidar que el H_2O.

Tanto para las celdas galvánicas como para las electrolíticas, recuerde que 1) la reducción siempre se lleva a cabo en el cátodo y 2) la oxidación siempre ocurre en el ánodo. Sin embargo, el cátodo en una celda galvánica se convierte en ánodo cuando la celda es utilizada como celda electrolítica.

Las **celdas galvánicas**, o **voltaicas**, almacenan energía eléctrica. Las **baterías** son fabricadas generalmente a partir de varias celdas de este tipo conectadas en serie para producir voltajes mayores de los que una sola celda puede producir. Las reacciones en los dos electrodos de este tipo de celdas tienden a proceder simultáneamente y producen un flujo de electrones desde el ánodo hacia el cátodo vía un conductor externo. La celda mostrada en la figura 18.2*a* muestra una celda galvánica que presenta un potencial de alrededor de 0.412 V cuando no se extrae corriente de ella. El electrodo de plata es positivo con respecto al electrodo de cobre en esta celda. El electrodo de cobre, el cual es negativo con respecto del electrodo de plata, es una fuente potencial de electrones para el circuito externo cuando la celda es descargada. La celda en la figura 18.2*b* es la misma celda galvánica, pero ahora está bajo descarga, de tal forma que los electrones se mueven a través del circuito externo desde el electrodo de cobre hacia el electrodo de plata. Mientras es descargado, el electrodo de plata es el *cátodo*, porque la reducción de Ag^+ ocurrió en este sitio. El electrodo de cobre es el *ánodo*, puesto que la oxidación de $Cu(s)$ ocurrió en este electrodo. Las celdas galvánicas operan de manera espontánea y la reacción neta durante la descarga es llamada **reacción espontánea de celda**. Para la celda de la figura 18.2*b*, la reacción espontánea de celda es está dada por la ecuación 18.3, es decir, $2Ag^+ + Cu(s) \rightleftharpoons 2Ag(s) + Cu^{2+}$.

Una **celda electrolítica**, en contraste con una celda voltaica, requiere una fuente externa de energía eléctrica para su operación. La celda en la figura 18.2 puede ser





Alessandro Volta (1745–1827), físico italiano, fue el inventor de la primera batería, la llamada pila voltaica (mostrada del lado derecho). La batería consistía en discos alternados de cobre y zinc separados por discos de cartón remojados en disolución salina. La unidad de diferencia de potencial, el volt, recibe ese nombre en honor a Volta, por sus varias contribuciones a la ciencia de la electricidad. De hecho, en el lenguaje moderno, acostumbramos referirnos a la cantidad de voltaje, en lugar de referirnos a la diferencia de potencial.

operada como una celda electrolítica al conectar la terminal positiva de una fuente de voltaje externa con un potencial ligeramente mayor que 0.412 V al electrodo de plata y a la terminal negativa de la fuente al electrodo de cobre, como se muestra en la **figura 18.2*c***. Puesto que la terminal negativa de una fuente externa es rica en electrones, los electrones fluyen desde esta terminal hacia el electrodo de cobre, donde ocurre la reducción de Cu^{2+} a Cu(*s*). La corriente es sostenida por la oxidación de Ag(*s*) a Ag^+ en el electrodo derecho, produciendo electrones que fluyen hacia la terminal positiva de la fuente de voltaje. En la figura 18.2*b* se puede observar que la dirección de la corriente en la celda electrolítica y las reacciones en los electrodos son también inversas a las que ocurren en la celda galvánica. El electrodo de plata es forzado a convertirse en el *ánodo*, mientras que el electrodo de cobre es forzado a convertirse en el *cátodo*. La reacción neta que ocurre cuando se aplica un voltaje mayor que el voltaje de una celda galvánica es el opuesto al de la reacción espontánea de celda. Es decir,

$$2Ag(s) + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2Ag^+ + Cu(s)$$

La celda en la figura 18.2 es ejemplo de una celda reversible, en la cual la dirección de la reacción electroquímica es invertida cuando se cambia la dirección del flujo de electrones. En una celda irreversible, el cambiar la dirección de la corriente provoca que se lleven a cabo semirreacciones completamente distintas en uno o en ambos electrodos. La batería plomo-ácido de automóvil es un ejemplo común de una serie de celdas reversibles. Cuando un cargador externo o el generador carga la batería, sus celdas son electrolíticas. Cuando es utilizada para operar las luces, la radio o el encendido, las celdas son galvánicas.

En una **celda reversible**, el invertir la corriente invierte la reacción de la celda. En una **celda irreversible**, invertir la corriente provoca que se realice una semirreacción distinta en uno o ambos electrodos.

ARTÍCULO 18.2

La celda de gravedad de Daniell

La celda de gravedad de Daniell fue una de las primeras celdas galvánicas para la que se encontraron extensas aplicaciones prácticas. A mediados del siglo XIX era utilizada como fuente de poder para los sistemas de comunicación telegráfica. Como se muestra en la figura 18A.1 (véase también la lámina a color 11 del material de apoyo al final del libro), el cátodo era una pieza de cobre sumergido en una disolución saturada de sulfato de cobre. Una disolución mucho menos densa de sulfato de zinc era colocada sobre el sulfato de cobre y un electrodo sólido de zinc se colocaba en dicha disolución. Las reacciones del electrodo eran

$$Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$$

Esta celda desarrollaba un voltaje inicial de 1.18 V, el cual disminuía gradualmente conforme la celda se descargaba.

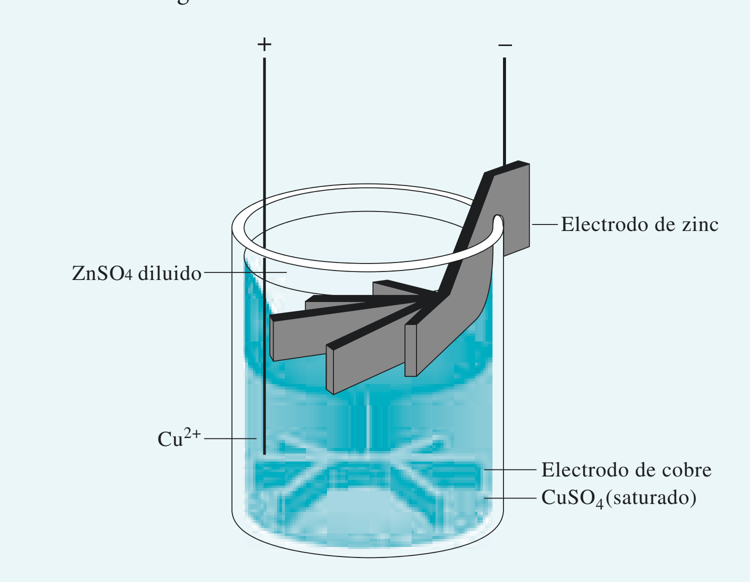


Figura 18A.1 Celda de gravedad de Daniell.

18B.3 Representación esquemática de las celdas

Frecuentemente, los químicos utilizan una notación abreviada para describir las celdas electroquímicas. La celda en la figura 18.2*a*, por ejemplo, es descrita por

$$Cu \mid Cu^{2+}(0.0200\ M) \parallel Ag^{+}(0.0200\ M) \mid Ag \qquad (18.5)$$

Por convención, una línea vertical indica un límite de fase, o interfase, en la cual se desarrolla el potencial. Por ejemplo, la primera línea vertical en esta representación indica que un potencial se desarrolla en el límite de la fase entre el electrodo de cobre y la disolución de sulfato de cobre. La doble línea vertical representa dos límites de fase: uno a cada lado del puente salino. Existe un **potencial de contacto líquido** en cada una de estas interfases. El potencial de contacto resulta de las diferencias en las velocidades a las cuales los

iones de los compartimentos de la celda y el puente salino migran a través de las interfases. Un potencial de contacto líquido puede alcanzar varias centésimas de un volt pero puede ser despreciable si el electrolito en el puente salino tiene un anión y un catión que migran a velocidades muy cercanas. Una disolución saturada de cloruro de potasio, KCl, es el electrolito más ampliamente utilizado. Este electrolito puede reducir el potencial de contacto a unos cuantos milivolts. Para nuestros propósitos, ignoraremos la contribución de los potenciales de contacto líquido al potencial total de la celda. Existen varios ejemplos de celdas que carecen de contacto líquido y, por lo tanto, no requieren de un puente salino.

Una forma alternativa de escribir la celda representada en la figura 18.2*a* es

$$Cu \mid CuSO_4(0.0200\ M) \parallel AgNO_3(0.0200\ M) \mid Ag$$

En esta descripción, los compuestos utilizados para preparar la celda son indicados, en lugar de los participantes activos en las semirreacciones de la celda.

18B.4 Corrientes en celdas electroquímicas

La **figura 18.3** muestra el movimiento de varios transportadores de carga en una celda galvánica durante la descarga. Los electrodos están conectados mediante un alambre de tal forma que se lleva a cabo la reacción espontánea de la celda. La carga es transportada a través de este tipo de celdas mediante tres mecanismos:

1. Los electrones transportan la carga entre los electrodos y el conductor externo. Observe que, por convención, la corriente, la cual es normalmente indicada por el símbolo I, fluye en dirección opuesta al flujo de electrones.
2. Los aniones y cationes son los transportadores de carga entre la celda. En el electrodo izquierdo, el cobre es oxidado a iones cobre, donando electrones al electrodo. Como se muestra en la figura 18.3, los iones de cobre que se forman se alejan del electrodo de cobre hacia la disolución, mientras que los aniones, como el sulfato e hidrógeno sulfato, migran hacia el ánodo de cobre. En el puente salino, los iones cloruro migran en dirección al compartimento de cobre y los iones potasio se mueven en la dirección opuesta. En el compartimento derecho, los iones plata se desplazan hacia el electrodo de plata, donde son reducidos a plata metálica y los iones nitrato se alejan del electrodo hacia la disolución.
3. La conducción iónica de la disolución se vincula con la conducción electrónica en los electrodos por la reacción de reducción en el cátodo y la reacción de oxidación en el ánodo.

❮ En una celda, la electricidad se transporta por el movimiento de iones. Tanto los aniones como los cationes contribuyen.

El límite de fase entre un electrodo y su disolución es llamado **interfase**.

18C POTENCIALES DE ELECTRODO

La diferencia de potencial entre los electrodos de la celda en la **figura 18.4*a*** es una medida de la tendencia para que la reacción

$$2Ag(s) + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2Ag^{+} + Cu(s)$$

pase de un estado sin equilibrio hacia la condición de equilibrio. El potencial de celda E_{celda} está relacionado con la energía libre del ΔG de reacción mediante

$$\Delta G = -nFE_{celda} \tag{18.6}$$

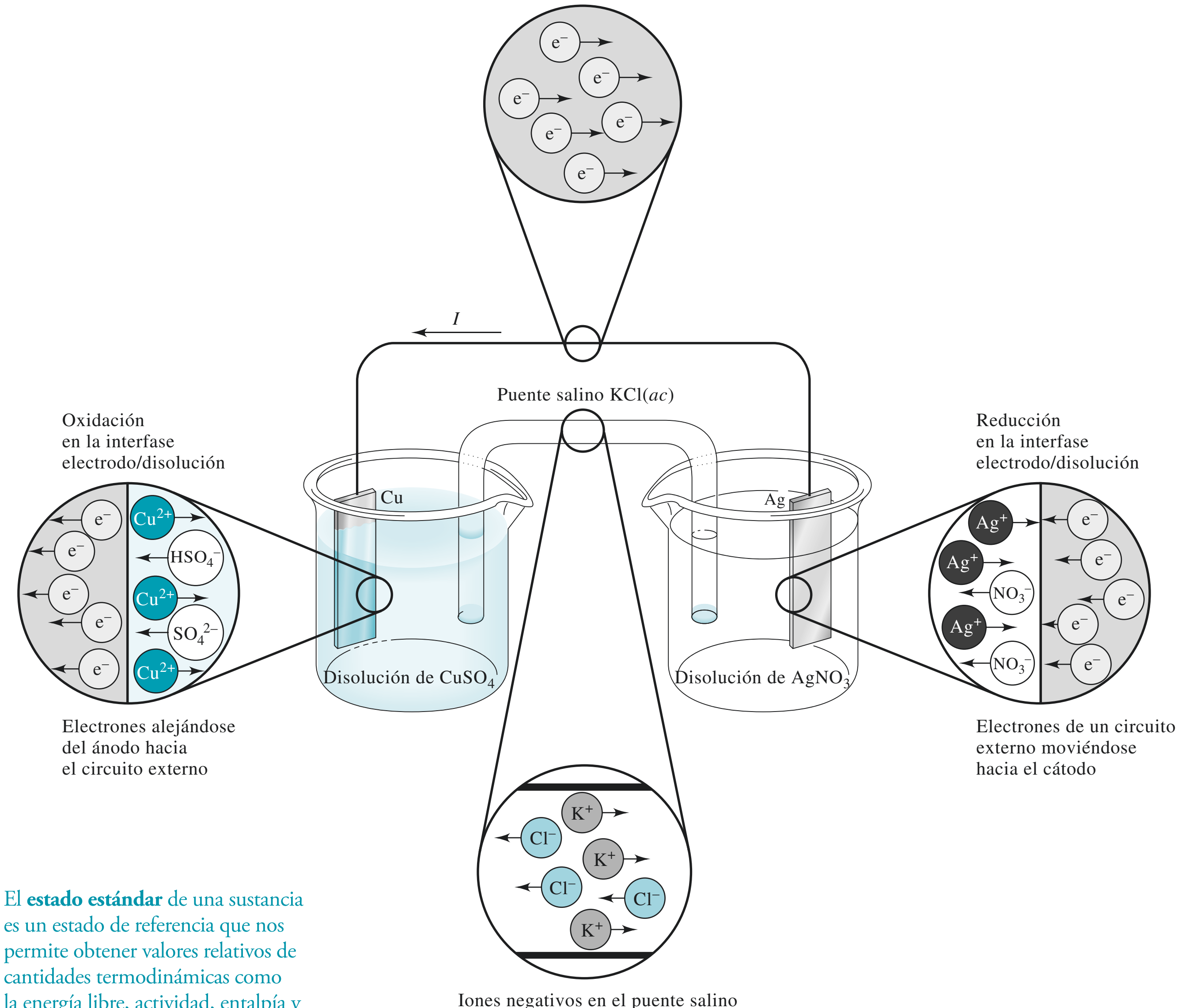


Figura 18.3 Movimiento de carga en una celda galvánica.

El **estado estándar** de una sustancia es un estado de referencia que nos permite obtener valores relativos de cantidades termodinámicas como la energía libre, actividad, entalpía y entropía. Todas las sustancias tienen unidades asignadas de actividad en su estado estándar. Para los gases, el estado estándar tiene propiedades de un gas ideal, pero a una atmósfera de presión. Por lo tanto, se dice que es un estado *hipotético*. Para los líquidos puros y disolventes, los estados estándar son estados *reales* y son las sustancias puras a una temperatura y presión específicas. Para solutos en disoluciones diluidas, el estado estándar es un estado hipotético que tiene las propiedades de un soluto infinitamente diluido, pero a una unidad de concentración (concentración molar o molal, o fracción molar). El estado estándar de un sólido es un estado real y es el sólido puro en su forma cristalina más estable.

Si los reactantes y productos están en su **estado estándar**, el potencial de celda resultante es llamado **potencial estándar de celda**. Esta última cantidad está relacionada con el cambio en la energía libre estándar para la reacción y, por lo tanto, con la constante de equilibrio mediante

$$\mathrm{D}G^0 = -nFE^0_{\mathrm{celda}} = -RT \ln K_{\mathrm{eq}} \quad (18.7)$$

donde R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta.

18C.1 Convención de signos para los potenciales de celda

Cuando consideramos una reacción química normal, hablamos de la reacción que ocurre desde los reactantes (o reactivos), al lado izquierdo de la flecha, hacia los productos del

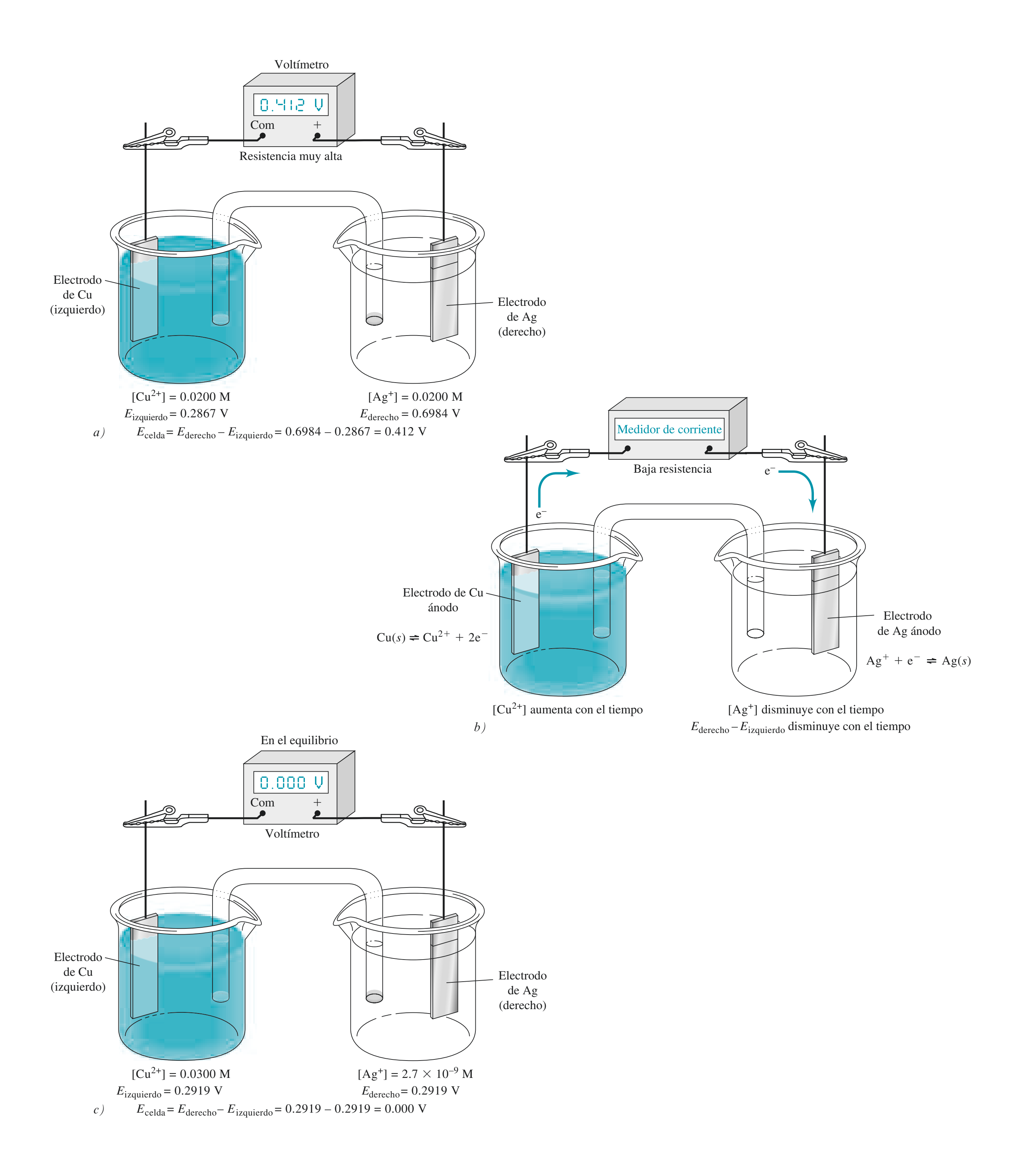


Figura 18.4 Cambio en el potencial de celda tras el paso de corriente hasta que se alcanza el equilibrio. En *a)*, el voltímetro de alta resistencia previene cualquier flujo de electrones significativo y se mide el potencial completo de circuito abierto de la celda. Para las concentraciones mostradas, este potencial es +0.412V. En *b)*, el voltímetro es sustituido con un medidor de corriente de baja resistencia y la celda se descarga con el tiempo hasta alcanzar el equilibrio. En *c)*, después de alcanzar el equilibrio, el potencial de celda se mide de nuevo con un voltímetro y resulta ser 0.000 V. Como se muestra, las concentraciones en la celda ahora son aquellas en el equilibrio.

lado derecho. Por la convención de signos de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), cuando consideramos una celda electroquímica y su resultado potencial, tomamos en cuenta que la reacción de la celda ocurre en una dirección determinada. La convención para celdas es llamada la **regla de la derecha positiva**. Esta regla implica que siempre medimos el potencial de una celda al conectar la terminal positiva del voltímetro al electrodo de la derecha en el esquema de la celda (electrodo de Ag en la figura 18.4) y la terminal común, o tierra, del voltímetro al electrodo de la izquierda (electrodo de Cu en la figura 18.4). Si seguimos siempre esta convención, el valor E_{celda} es una medida de la tendencia de la reacción de la celda para que ocurra de izquierda a derecha de manera espontánea como se escribe a continuación.

$$Cu \,|\, Cu^{2+}(0.0200\ M) \,||\, Ag^{+}(0.0200\ M) \,|\, Ag$$

Es decir, la dirección del proceso general tiene un Cu metálico siendo oxidado a Cu^{2+} en el compartimento de la izquierda y Ag^+ siendo reducido a Ag metálica en el compartimento de la derecha. En otras palabras, la reacción considerada es

$$Cu(s) + 2Ag^{+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Ag(s).$$

Implicaciones de la convención de la IUPAC

Las terminales de los voltímetros tienen colores diferentes. La terminal positiva es roja, y la terminal común, o de tierra, es negra.

Existen varias implicaciones de la convención de signos que pueden no ser obvias. Primero, si el valor medido de E_{celda} es positivo, el electrodo de la derecha es positivo con respecto al de la izquierda y el cambio de energía libre para la reacción considerada es negativo de acuerdo con la ecuación 18.6. Por lo tanto, la reacción en la dirección considerada ocurrirá de manera espontánea si la celda experimentara un corto circuito o si estuviera conectada a algún dispositivo para realizar trabajo (por ejemplo, encender una lámpara, una radio o un automóvil). Por otra parte, si E_{celda} es negativo, el electrodo de la derecha es negativo con respecto al de la izquierda, el cambio de energía libre es positivo y la reacción en la dirección considerada (oxidación en el lado izquierdo, reducción en el derecho) *no* es la reacción espontánea de celda. Para nuestra celda de la figura 18.4*a*, $E_{celda} = +0.412$ V y la oxidación de Cu y la reducción de Ag^+ ocurre espontáneamente cuando la celda es conectada a un dispositivo y se permite que realice dicha reacción.

La convención de la IUPAC es consistente con los signos que los electrodos desarrollan realmente en una celda galvánica. Es decir, en la celda Cu/Ag que se muestra en la figura 18.4, el electrodo de Cu se convierte en rico en electrones (negativo) por la tendencia del cobre a ser oxidado a Cu^{2+} y el electrodo de Ag es deficiente en electrones (positivo) por la tendencia de Ag^+ a ser reducido a Ag. Conforme la celda galvánica se descarga espontáneamente, el electrodo de plata es el cátodo, mientras que el electrodo de cobre es el ánodo. Observe que para la misma celda escrita en dirección opuesta

$$Ag \,|\, AgNO_3\ (0.0200\ M) \,||\, CuSO_4\ (0.0200\ M) \,|\, Cu$$

el potencial medido debería ser $E_{celda} = -0.412$ V y la reacción considerada es

$$2Ag(s) + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2Ag^{+} + Cu(s)$$

Esta reacción *no* es la reacción espontánea de celda porque E_{celda} es negativo y ΔG es, por lo tanto, positivo. Para la celda no es importante cuál de los electrodos es escrito en el lado derecho del esquema ni cual es escrito en el lado izquierdo. La reacción espontánea de celda es *siempre*

$$Cu(s) + 2Ag^{+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Ag(s)$$

Por convención, medimos solo la celda de una forma estándar y consideramos la reacción de la celda en una dirección estándar. Finalmente, debemos enfatizar que, sin importar

cómo representemos el diagrama de la celda u ordenemos la celda en el laboratorio, si conectamos un alambre o un circuito de baja resistencia a la celda, *la reacción espontánea de la celda se llevará a cabo*. La única forma de alcanzar la reacción inversa es conectar una fuente externa de voltaje y forzar a que ocurra la reacción electrolítica $2Ag(s) + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2Ag^{+} + Cu(s)$.

Potenciales de semicelda

El potencial de una celda tal como la que se muestra en la figura 18.4*a* es la diferencia entre las dos semiceldas o dos potenciales de electrodo, uno asociado con la semirreacción del electrodo de la derecha ($E_{derecho}$) y el otro asociado con la semirreacción del electrodo del lado izquierdo ($E_{izquierdo}$). De acuerdo a la convención de signos de la IUPAC, siempre y cuando el potencial de contacto líquido sea despreciable o no exista contacto líquido, podemos escribir el potencial E_{celda} como

$$E_{celda} = E_{derecho} - E_{izquierdo} \tag{18.8}$$

Aunque no podemos determinar potenciales de electrodos absolutos como de este tipo (véase artículo 18.3), podemos determinar fácilmente potenciales de celda relativos. Por ejemplo, si reemplazamos el electrodo de cobre en la celda en la figura 18.2 con un electrodo de cadmio sumergido en una disolución de sulfato de cadmio, el voltímetro lee alrededor de 0.7 V más positivo que la celda original. Puesto que el compartimento de la derecha no fue alterado, concluimos que el potencial de semicelda para el cadmio es de alrededor de 0.7 V menos que aquel para el cobre (es decir, el cadmio es un reductor más fuerte que el cobre). Como se describe en la sección 18C.3, el sustituir otros electrodos mientras se mantiene uno de los electrodos sin cambio nos permite construir una tabla de potenciales de electrodo relativos.

Descarga de una celda galvánica

La celda galvánica de la figura 18.4*a* no está en equilibrio porque la alta resistencia del voltímetro evita que la celda se descargue significativamente. Por lo tanto, cuando medimos el potencial de celda, no ocurre ninguna reacción y lo que medimos es la tendencia de la reacción a ocurrir si permitimos que proceda. Para la celda Cu/Ag con las concentraciones mostradas, el potencial de celda medido bajo condiciones de circuito abierto es +0.412 V, como mencionamos anteriormente. Si ahora permitimos que la celda se descargue al reemplazar un voltímetro con un medidor de corriente de baja resistencia, como muestra la **figura 18.4*b***, la reacción espontánea de celda se lleva a cabo. Al inicio, la corriente alta disminuye exponencialmente con el tiempo (véase la **figura 18.5**). Como se muestra en la **figura 18.4*c***, cuando se alcanza el equilibrio, no hay corriente neta en la celda y el potencial de celda es 0.000 V. La concentración del ion cobre en el equilibrio es entonces 0.0300 M, mientras que la concentración del ion plata cae hasta 2.7×10^{-9} M.

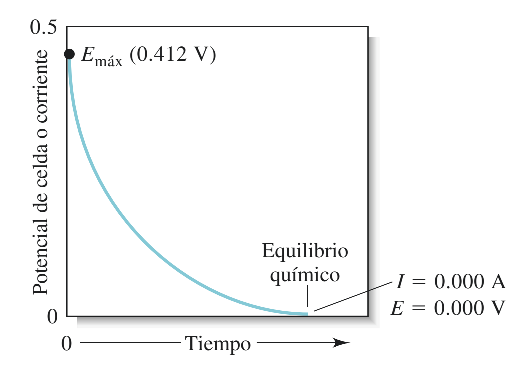


Figura 18.5 Potencial de celda en la celda galvánica de la figura 18.4*b* como una función del tiempo. La corriente de la celda, la cual está relacionada directamente con el potencial de celda, también disminuye con el mismo comportamiento en función del tiempo.

ARTÍCULO 18.3

Por qué no se pueden medir potenciales de electrodo absolutos

Aunque no es difícil medir potenciales de semicelda *relativos*, sí es imposible determinar potenciales de semicelda absolutos porque todos los dispositivos de medición de voltaje miden únicamente *diferencias* en el potencial. Para medir el potencial de un electrodo, un contacto de un voltímetro es conectado al electrodo en cuestión. El otro contacto del voltímetro debe ser puesto en contacto eléctrico con una disolución en el compartimento del electrodo por medio de otro conductor. Sin embargo, este segundo contacto crea inevitablemente una interfase sólido/disolución que actúa como una segunda semicelda cuando se mide el potencial. Por lo tanto, no es posible obtener un potencial de semicelda absoluto. Lo que obtenemos es la diferencia entre el potencial de la semicelda de interés y una semicelda conformada por el segundo contacto y la disolución.

Nuestra incapacidad para medir los potenciales de semiceldas no representa un obstáculo real porque los potenciales de semicelda relativos son tan útiles como los absolutos si son medidos con respecto a la misma semicelda de referencia. Los potenciales relativos pueden ser combinados para producir potenciales de celda. Podemos utilizarlos también para calcular constantes de equilibrio y generar curvas de valoración.

18C.2 Electrodo estándar de hidrógeno

Para que los datos de potenciales de electrodo relativos sean ampliamente aplicables y útiles, debemos tener una semicelda de referencia general contra la cual podamos comparar todos los demás potenciales. Este tipo de electrodo debe ser fácil de construir, reversible y su comportamiento debe ser altamente reproducible. El **electrodo estándar de hidrógeno** (**EEH**) cumple estas especificaciones y ha sido utilizado en todo el mundo durante muchos años como electrodo universal de referencia. Es un típico **electrodo de gas**.

En ocasiones, el electrodo estándar de hidrógeno también es llamado **electrodo normal de hidrógeno** (**ENH**).

EEH es la abreviación para electrodo estándar de hidrógeno.

La **figura 18.6** muestra el arreglo físico de un electrodo de hidrógeno. El conductor metálico es una pieza de platino que ha sido cubierta, o **platinizada**, con partículas pequeñas de platino (negro de platino) para aumentar su área de superficie específica. Este electrodo es sumergido en una disolución ácida acuosa con una actividad conocida y constante del ion hidrógeno. La disolución se mantiene saturada con hidrógeno al burbujear el gas a una presión constante sobre la superficie del electrodo. El platino no participa en la reacción electroquímica y funciona solo como el sitio donde son transferidos los electrones. La semirreacción responsable para el potencial que se desarrolla en este electrodo es

El negro de platino es una capa de pequeñas partículas de platino que se forma sobre la superficie de una superficie de un electrodo de platino lisa por la deposición electrolítica de metal a partir de una disolución de ácido cloroplatínico, H_2PtCl_6. El negro de platino proporciona un área grande de superficie específica de platino en la cual puede ocurrir la reacción H^+/H_2. El negro de platino cataliza la reacción mostrada en la ecuación 18.9. Recuerde que los catalizadores no cambian la posición de equilibrio sino simplemente disminuyen el tiempo que toma alcanzar el equilibrio.

$$2H^+(ac) + 2e^- \rightleftharpoons H_2\,(g) \tag{18.9}$$

El electrodo de hidrógeno mostrado en la figura 18.6 puede ser representado esquemáticamente como

$$\text{Pt, } H_2(p = 1.00 \text{ atm}) \mid (H^+ = x\,\text{M}) \parallel$$

En la figura 18.6, se especifica que el hidrógeno tiene una presión parcial de una atmósfera y la concentración de los iones hidrógeno en la disolución es x M. El electrodo de hidrógeno es reversible.

La reacción que se muestra en la ecuación 18.9 combina dos equilibrios:

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(ac)$$
$$H_2(ac) \rightleftharpoons H_2(g)$$

El flujo continuo de gas a presión constante proporciona una concentración de hidrógeno molecular constante en la disolución.

El potencial de un electrodo de hidrógeno depende de la temperatura y las actividades del ion hidrógeno e hidrógeno molecular en la disolución. La última, a su vez, es proporcional a la presión del gas que se utiliza para mantener la disolución saturada en hidrógeno. Para el EEH, la actividad de iones hidrógeno es especificada como la unidad y la presión parcial del gas es especificada como una atmósfera. *Por convención, el potencial*

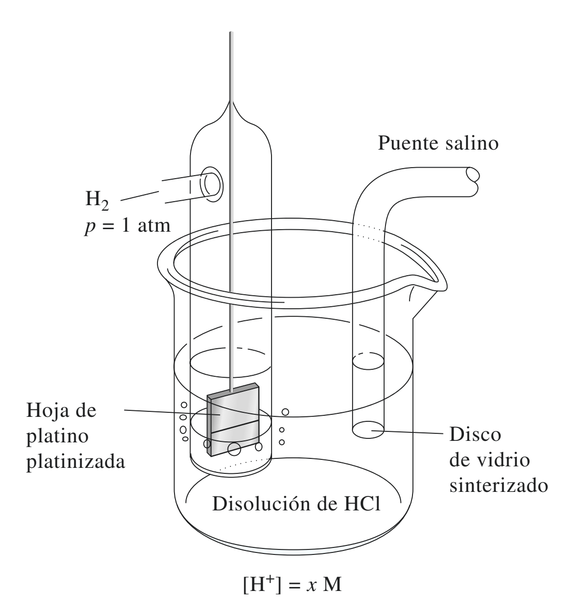


Figura 18.6 El electrodo de gas hidrógeno.

del electrodo estándar de hidrógeno se le asigna el valor de 0.000 V a cualquier temperatura. Como consecuencia de esta definición, cualquier potencial desarrollado en una celda galvánica, que consiste en un electrodo estándar de hidrógeno y de un segundo electrodo, es atribuido por completo al segundo electrodo.

Se han desarrollado otros electrodos de referencia que son más adecuados para mediciones rutinarias. Algunos de estos son descritos en la sección 21B.

❮ A $p_{H_2} = 1.00$ y $a_{H^+} = 1.00$, al potencial de electrodo de hidrógeno se le asigna el valor de exactamente 0.000 V a cualquier temperatura.

18C.3 Potencial de electrodo y potencial de electrodo estándar

Un **potencial de electrodo** es definido como el potencial de una celda en la cual el electrodo en cuestión es el electrodo de la derecha y el electrodo estándar de hidrógeno es el electrodo de la izquierda. Entonces, si queremos obtener el potencial de un electrodo de plata en contacto con una disolución de Ag^+, construiríamos una celda como la que se muestra en la **figura 18.7**. En esta celda, la semicelda del lado derecho consiste en una tira de plata pura en contacto con una disolución que contiene iones plata; el electrodo del lado izquierdo es el electrodo estándar de hidrógeno. El potencial de la celda está definido como en la ecuación 18.8. Puesto que el electrodo de la izquierda es el electrodo estándar de hidrógeno con un potencial asignado de 0.000 V, podemos escribir

❮ El potencial de electrodo es el potencial de una celda que tiene al electrodo estándar de hidrógeno como electrodo izquierdo (referencia).

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{derecho}} - E_{\text{izquierdo}} = E_{\text{Ag}} - E_{\text{EEH}} = E_{\text{Ag}} - 0.000 = E_{\text{Ag}}$$

donde E_{Ag} es el potencial del electrodo de plata. A pesar de su nombre, un potencial de electrodo es de hecho el potencial de una celda electroquímica, la cual tiene un electrodo de referencia definido cuidadosamente. Con frecuencia, el potencial de un electrodo, como el electrodo de plata en la figura 18.7, se representa como E_{Ag} para enfatizar que es el potencial de una celda completa frente al electrodo estándar de hidrógeno que se simboliza con EEH.

El **potencial de electrodo estándar**, $\boldsymbol{E^0}$, de una semirreacción es definido como el potencial de electrodo cuando las actividades de los reactantes y productos son la unidad. Para la celda en la figura 18.7, el valor de E^0 para la semirreacción

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$$

Figura 18.7 Medición del potencial de electrodo para un electrodo de Ag. Si la actividad del ion plata en el compartimento derecho es 1.00, el potencial de celda es el potencial de electrodo estándar de la semirreacción Ag^+/Ag.

puede ser obtenido al medir E_{celda} con la actividad de Ag^+ igual a 1.00. En este caso, la celda mostrada en la figura 18.7 puede representarse esquemáticamente como

$$\text{Pt, } H_2(p = 1.00 \text{ atm}) \mid H^+(a_{H^+} = 1.00) \parallel Ag^+(a_{Ag^+} = 1.00) \mid Ag$$

o alternativamente como

$$\text{EEH} \parallel Ag^+(a_{Ag^+} = 1.00) \mid Ag$$

Esta celda galvánica desarrolla un potencial de +0.799 V con el electrodo de plata del lado derecho, es decir, la reacción espontánea de celda es la oxidación en el compartimento del lado izquierdo y la reducción en el compartimento del lado derecho.

$$2Ag^+ + H_2(g) \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2H^+$$

Al ion metálico, o semicelda, también se le conoce como **par**.

Debido a que el electrodo de plata se encuentra del lado derecho y los reactantes y productos se encuentran en su forma estándar, el potencial que se mide es, por definición, el potencial de electrodo estándar para la semirreaccción de la plata o el **par de plata**. Observe que el electrodo de plata es positivo con respecto al electrodo estándar de hidrógeno. Por lo tanto, el potencial de electrodo estándar recibe un signo positivo y escribimos

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^0_{Ag^+/Ag} = +0.799 \text{ V}$$

La **figura 18.8** ilustra una celda utilizada para medir el potencial de electrodo estándar para la semirreacción

$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$$

En contraste con el electrodo de plata, el electrodo de cadmio es negativo con respecto al electrodo estándar de hidrógeno. Por lo tanto, el potencial de electrodo estándar del par Cd/Cd^{2+} recibe *por convención* un signo negativo y $E^0_{Cd^{2+}/Cd} = -0.403$ V. Puesto que el

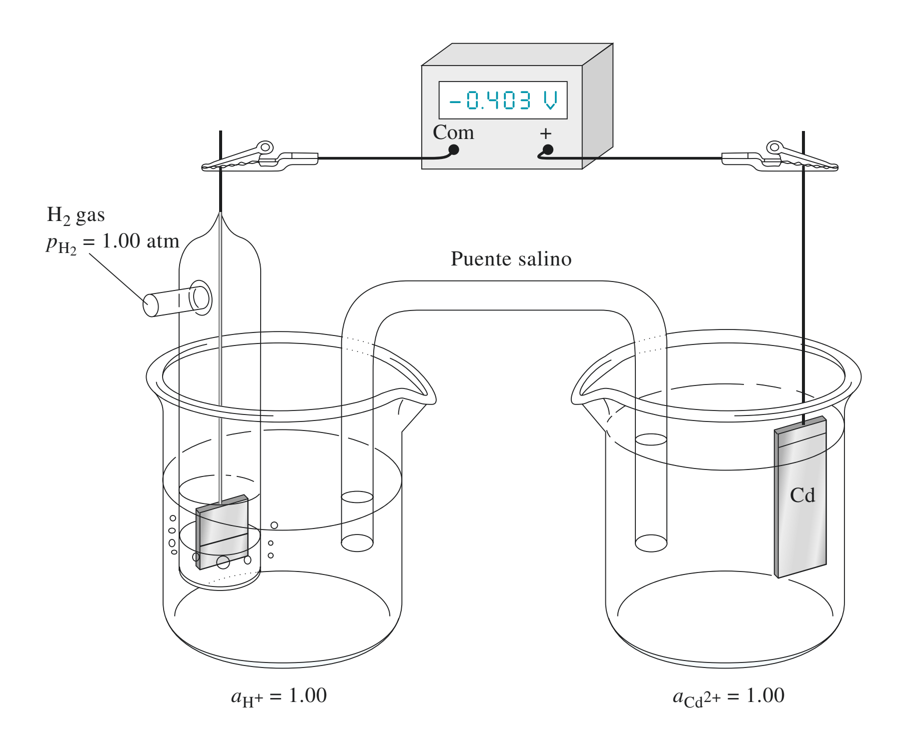


Figura 18.8 Medición del potencial de electrodo estándar para $Cd2^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cd(s)$.

potencial de celda es negativo, la reacción espontánea de celda no es la reacción como está escrita (es decir, la oxidación del lado izquierdo y reducción del lado derecho). En cambio, la reacción espontánea ocurre en la dirección opuesta.

$$Cd(s) + 2H^{+} \rightleftharpoons Cd^{2+} + H_2(g)$$

Un electrodo de zinc que se encuentra del lado derecho sumergido en una disolución que tiene actividad del ion zinc de una unidad desarrolla un potencial de -0.763 V cuando el electrodo estándar de hidrógeno está del lado izquierdo. Por lo tanto, podemos escribir $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0.763$ V.

Los potenciales de electrodo estándar para las cuatro semiceldas descritas previamente se pueden arreglar en el siguiente orden:

Semirreacción	Potencial de electrodo estándar, V
$Ag^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.799
$2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2(g)$	0.000
$Cd^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cd(s)$	−0.403
$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn(s)$	−0.763

Las magnitudes de estos potenciales de electrodo indican la fuerza relativa de las cuatro especies iónicas como aceptores de electrones (agentes oxidantes), es decir, en fuerza decreciente, $Ag^{+} > H^{+} > Cd^{21} > Zn^{2+}$.

18C.4 Implicaciones adicionales de la convención de signos de la IUPAC

La convención de signos descrita en la sección anterior fue adoptada en la reunión de la IUPAC realizada en Estocolmo en 1953 y en la actualidad es aceptada a nivel internacional. Antes de esta convención, los químicos no siempre utilizaban el mismo criterio, lo cual causaba confusión y controversia en el desarrollo y uso rutinario de la electroquímica.

Un **potencial de electrodo** es, por definición, un potencial de reducción. Un potencial de oxidación es el potencial para la semirreacción escrita de manera inversa. Por lo tanto, el signo de un potencial de oxidación es opuesto a aquel de un potencial de reducción, pero la magnitud es la misma.

La convención de signo de la IUPAC se basa en el signo real de la semicelda de interés cuando es parte de una celda que contiene al electrodo estándar de hidrógeno como la otra semicelda.

Cualquier convenio de signos debe estar basado en la expresión de procesos de semicelda en un solo sentido, ya sea como oxidaciones o reducciones. De acuerdo con el convenio de la IUPAC, el término *"potencial de electrodo"* (o siendo más exactos, "potencial de electrodo relativo") *es reservado exclusivamente para describir semirreacciones escritas como reducciones*. No hay objeción para el uso del término "potencial de oxidación" para indicar un proceso escrito en el sentido opuesto, pero no es adecuado referirse a un potencial de este tipo como potencial de electrodo.

El signo de un potencial de electrodo es determinado por el signo de la semicelda en cuestión cuando está conectada al electrodo estándar de hidrógeno. Cuando la semicelda de interés exhibe un potencial positivo con respecto al EEH (véase la figura 18.7), se comportará de manera espontánea como el cátodo cuando la celda se está descargando. Cuando la semicelda de interés es negativa con respecto al EEH (véase la figura 18.8), se comportará de manera espontánea como el ánodo cuando la celda se está descargando.

18C.5 Efecto de la concentración sobre los potenciales de electrodo: la ecuación de Nernst

Un potencial de electrodo es la medida de la diferencia de las concentraciones de las especies en la semicelda y sus valores de equilibrio. Por ejemplo, existe una mayor tendencia para que el proceso

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$$

ocurra en una disolución concentrada de plata(I) que en una disolución diluida del mismo ion. En consecuencia, la magnitud del potencial de electrodo para este proceso debe ser también mayor (más positivo) conforme aumenta la concentración del ion plata en una disolución. Ahora examinaremos la relación cuantitativa entre la concentración y el potencial de electrodo.

Considere la semirreación reversible

$$aA + bB + \dots + ne^- \rightleftharpoons cC + dD + \dots \tag{18.10}$$

donde las mayúsculas representan fórmulas para las especies participantes (átomos, moléculas o iones), e^- representa a los electrones y las minúsculas en cursivas indican el número de moles de cada especie que participa en la semirreacción tal como se ha escrito. El potencial de electrodo para este proceso está dado por la ecuación

El significado de los términos entre corchetes en la ecuación 18.11 y 18.12 es,

para un soluto A [A] = concentración molar y
para un gas B [B] = p_B = presión parcial en atmósferas.
Si una o más de las especies que aparecen en la ecuación 18.11 es un líquido puro, sólido puro o disolvente presente en exceso, entonces no aparecerán los términos entre corchetes para esas especies porque sus actividades son la unidad.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c[D]^d \cdots}{[A]^a[B]^b \cdots} \tag{18.11}$$

donde

E^0 = *potencial de electrodo estándar*, el cual es característico para cada semirreacción
R = constante de los gases ideales, 8.314 J K^{-1} mol^{-1}
T = temperatura, K
n = número de moles de electrones que aparecen en la semirreacción para el proceso del electrodo como está escrito
F = Faraday = 96 485 C (coulombs) por mol de electrones
ln = logaritmo natural = 2.303 log



Walther Nernst (1864–1941) recibió el Premio Nobel de química en 1920 por sus numerosas contribuciones al campo de la termodinámica química. En esta fotografía de 1921, Nernst (derecha) se encuentra en su laboratorio.

Si sustituimos los valores numéricos de las constantes, convertimos a base 10 los logaritmos y especificamos 25 °C como la temperatura, obtenemos

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c[D]^d \cdots}{[A]^a[B]^b \cdots} \qquad (18.12)$$

Estrictamente hablando, las letras entre corchetes representan las actividades, pero por lo general seguiremos la práctica de sustituir concentraciones molares por actividades en la mayoría de los cálculos. Por lo tanto, si alguna especie participante A es un soluto, [A] es la concentración de A en moles por litro. Si A es un gas, [A] es sustituida por p_A en la ecuación 18.12, la presión parcial de A está en atmósferas. Si A es un líquido puro, un sólido puro o el disolvente, su actividad es la unidad y no se incluye ningún término para A en la ecuación. La razón de estas suposiciones es la misma descrita en la sección 9B.2, la cual trata acerca de las expresiones de la constante de equilibrio. La ecuación 18.12 es conocida como ecuación de Nernst en honor a Walther Nernst, el químico alemán responsable de su desarrollo.

EJEMPLO 18.2

A continuación se presentan las reacciones de semicelda típicas y sus correspondientes expresiones de Nernst.

1) $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) \qquad E = E^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[Zn^{2+}]}$

No se incluye ningún término para el elemento zinc en el término logarítmico porque es una segunda fase pura (sólido). Por lo tanto, el potencial de electrodo varía de manera lineal con el logaritmo del recíproco de la concentración del ion zinc.

2) $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(s) \qquad E = E^0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$

El potencial para este par puede medirse con un electrodo metálico inerte sumergido en una disolución que contenga ambas especies iónicas. El potencial depende del logaritmo de la proporción entre las concentraciones molares de estos iones.

(continúa)

3) $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$ $\qquad E = E^0 - \dfrac{0.0592}{2}\log\dfrac{p_{H_2}}{[H^+]^2}$

En este ejemplo, p_{H_2} es la presión parcial del hidrógeno (en atmósferas) sobre la superficie del electrodo. Por lo general, su valor será el mismo que el de la presión atmosférica.

4) $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{5}\log\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

En esta situación, el potencial no solo depende de las concentraciones de las especies de manganeso sino también del pH de la disolución.

La expresión de Nernst en la parte 5) del ejemplo 18.2 requiere un exceso de AgCl sólido para que la disolución se encuentre saturada con el compuesto durante todo el tiempo.

5) $AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$ $\qquad E = E^0 - \dfrac{0.0592}{1}\log[Cl^-]$

Esta semirreacción describe el comportamiento de un electrodo de plata sumergido en una disolución de cloruro *saturada* con AgCl. Para asegurar esta condición, siempre debe haber un exceso de AgCl sólido. Observe que la reacción de este electrodo es la suma de las dos reacciones siguientes:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$$

Observe también que el potencial de electrodo es independiente de la cantidad de AgCl presente mientras haya suficiente para mantener la disolución saturada.

18C.6 El potencial de electrodo estándar, E^0

El **potencial de electrodo estándar** para una semirreacción, E^0, es definido como el potencial de electrodo cuando todos los reactantes y productos de la semirreacción son iguales a la unidad de actividad.

Cuando observamos cuidadosamente las ecuaciones 18.11 y 18.12, notamos que la constante E^0 es el potencial de electrodo siempre que el cociente de la concentración (en realidad, el cociente de la actividad) tenga un valor de 1. Esta constante es, por definición, el potencial de electrodo estándar para la semirreacción. Observe que el cociente es siempre igual a 1 cuando las actividades de reactantes y productos de una semirreacción son la unidad.

El potencial de electrodo estándar es una importante constante física que proporciona información cuantitativa con respecto a la fuerza conductora para una semirreacción.[2] Las características importantes de estas constantes son las siguientes:

1. El potencial de electrodo estándar es una cantidad relativa en el sentido de que es el potencial de una celda electroquímica en la cual el electrodo de referencia (el del la izquierda) es el electrodo estándar de hidrógeno, cuyo potencial recibe el valor de 0.000 V.
2. El potencial de electrodo estándar para una semirreacción se refiere exclusivamente a la reacción de reducción, es decir, a su potencial relativo de reducción.
3. El potencial de electrodo estándar mide la fuerza relativa que tiende a conducir la semirreacción desde un estado en el cual los reactantes y productos se encuentran en la unidad de actividad hacia un estado en el cual los reactantes y productos están en sus actividades de equilibrio en relación con el electrodo estándar de hidrógeno.

[2]Para más información sobre potenciales de electrodo estándar, véase R. G. Bates, en *Treatise on Analytical Chemistry*, 2a. ed., I. M. Kolthoff y P. J. Elving, eds., parte I, vol. 1, cap. 13, Nueva York: Wiley, 1978.

4. El potencial de electrodo tipo es independiente del número de moles de reactante y producto mostrado en la semirreacción balanceada. Por lo tanto, el potencial de electrodo tipo para la semirreacción

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^0 = +0.771 \text{ V}$$

no cambia si elegimos escribir la reacción como

$$5Fe^{3+} + 5e^- \rightleftharpoons 5Fe^{2+} \qquad E^0 = +0.771 \text{ V}$$

Observe, sin embargo, que la ecuación de Nernst debe ser consistente con la semirreacción como está escrita. Para el primer caso, será

$$E = 0.771 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

y para el segundo

$$E = 0.771 - \frac{0.0592}{5} \log \frac{[Fe^{2+}]^5}{[Fe^{3+}]^5} = 0.771 - \frac{0.0592}{5} \log \left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)^5$$

$$= 0.771 - \frac{\cancel{5} \times 0.0592}{\cancel{5}} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

Observe que los dos términos logarítmicos tienen valores idénticos, es decir,

$$\frac{0.0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \frac{0.0592}{5} \log \frac{[Fe^{2+}]^5}{[Fe^{3+}]^5} = \frac{0.0592}{\cancel{5}} \log \left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)^{\cancel{5}}$$

5. Un potencial de electrodo positivo indica que la semirreacción en cuestión es espontánea con respecto a la semirreación del electrodo estándar de hidrógeno. En otras palabras, el oxidante en la semirreacción es un oxidante más fuerte que el ion hidrógeno. Un signo negativo indica exactamente lo contrario.
6. El potencial de electrodo tipo para una semirreacción depende de la temperatura.

Se dispone de los datos del potencial de electrodo tipo para un enorme número de semirreacciones. Muchos han sido determinados de manera directa en mediciones electroquímicas. Otros han sido calculados a partir de estudios de equilibrio de sistemas de oxidación/reducción y a partir de datos termoquímicos asociados con este tipo de reacciones. La tabla 18.1 contiene los datos de potencial estándar de electrodo asociados con dichas reacciones. La **tabla 18.1** contiene datos del potencial estándar de electrodo para varias semirreacciones que consideraremos en las siguientes páginas. Puede encontrar una lista más extensa en el apéndice 5.[3]

La tabla 18.1 y el apéndice 5 ilustran las dos formas más comunes de tabular los datos de potencial estándar. En la tabla 18.1 se enlistan los potenciales en orden numérico decreciente. Como consecuencia, las especies en la parte superior izquierda son los aceptores de electrones más eficientes, como evidencian sus altos valores positivos. Por lo tanto, son agentes oxidantes más fuertes. Conforme avanzamos en la lectura de la tabla, cada especie subsiguiente es menos efectiva como aceptor de electrones que la que la precede. Las reacciones de semicelda al final de la tabla tienen poca o ninguna tendencia a ocurrir tal y como están escritas. Sin embargo, tienden a ocurrir en el sentido opuesto. Los agentes reductores más efectivos, entonces, son aquellas especies que aparecen en la parte inferior derecha de la tabla.

[3]Entre las fuentes integrales para potenciales de electrodo estándar están A. J. Bard, R. Parsons, y J. Jordan, eds., *Standard Electrode Potentials in Aqueous Solution*, Nueva York: Dekker, 1985; G. Milazzo, S. Caroli, y V. K. Sharma, *Tables of Standard Electrode Potentials*, Nueva York: Wiley-Interscience, 1978; M. S. Antelman y F. J. Harris, *Chemical Electrode Potentials*, Nueva York: Plenum Press, 1982. Algunas compilaciones están ordenadas alfabéticamente; otras están tabuladas con respecto al valor de E^0.

Basados en los valores de E^0 en la tabla 18.1 para Fe^{3+} y I_3^-, ¿cuáles especies se esperaría que predominen en una disolución producida al mezclar hierro(III) y iones yoduro? Véase la lámina a color 12, del material de apoyo al final del libro.



TABLA 18.1

Potenciales de electrodo estándar*

Reacción	E^0 en 25°C, V
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.359
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.229
$Br_2(ac) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1.087
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1.065
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.799
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.771
$+ 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	+0.536
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.337
$+ 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	+0.334
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$	+0.268
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	+0.222
$+ e^- \rightleftharpoons Ag(s) +$	+0.017
$\mathbf{2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)}$	**0.000**
$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^-$	−0.151
$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) +$	−0.350
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	−0.403
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	−0.763

*Para una lista más extensa, véase el apéndice 5.

ARTÍCULO 18.4

Convenciones de signos en la literatura antigua

Los trabajos científicos, en particular aquellos publicados antes de 1953, contienen con frecuencia tabulaciones de potenciales de electrodo que no cumplen con las recomendaciones de la IUPAC. Por ejemplo, en una fuente clásica de datos de potenciales estándar compilada por Latimer[4] podemos encontrar

$$Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^- \qquad E = +0.76 \text{ V}$$

$$Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^- \qquad E = +0.34 \text{ V}$$

Para convertir estos potenciales de oxidación a potenciales de electrodo, como lo define la convención de la IUPAC, debemos 1) expresar las semirreacciones como reducciones y 2) cambiar los signos de los potenciales.

La convención de signo utilizada en una tabulación de potenciales de electrodo puede no estar declarada explícitamente. Sin embargo, esta información puede ser deducida señalando la dirección y signo del potencial para una semirreacción conocida. Si el signo concuerda con la convención de la IUPAC, la tabla puede ser utilizada como está. Si no, los signos de todos los datos deben ser invertidos. Por ejemplo, la reacción

$$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad E = +1.229 \text{ V}$$

ocurre de manera espontánea con respecto al electrodo estándar de hidrógeno y, por lo tanto, tiene un signo positivo. Si el potencial para esta semirreacción es negativo en la tabla, este y todos los demás potenciales deben ser multiplicados por −1.

[4] W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*, 2a. ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1952.

Las compilaciones de datos de potenciales de electrodo como las que se muestran en la tabla 18.1 proporcionan sustancias químicas con información cualitativa sobre el grado y la dirección de las reacciones de transferencia electrónica. Por ejemplo, el potencial estándar para plata(I) (+0.799 V) es más positivo que aquel para el cobre(II)(+0.337 V). Por lo tanto, concluimos que una pieza de cobre sumergida en una disolución de plata(I) provocará la reducción de dicho ion y la oxidación del cobre. Por otra parte, esperaríamos que no ocurriera reacción alguna si colocamos una pieza de plata en una disolución de cobre(II).

En contraste con los datos de la tabla 18.1, los potenciales estándar incluidos en el apéndice 5 están ordenados alfabéticamente por elemento para hacer más fácil la ubicación de los datos para una determinada reacción de electrodo.

Sistemas que involucran precipitados o iones complejos

En la tabla 18.1, encontramos varias entradas que involucran Ag(I), incluyendo

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^0_{Ag^+/Ag} = +0.799\text{ V}$$

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^- \qquad E^0_{AgCl/Ag} = +0.222\text{ V}$$

$$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_2^{3-} \qquad E^0_{Ag(S_2O_3)_2^{3-}/Ag} = +0.017\text{ V}$$

Cada uno proporciona el potencial de un electrodo de plata en un ambiente distinto. Veamos cómo están relacionados los tres potenciales. La expresión de Nernst para la semirreacción es

$$E = E^0_{Ag^+/Ag} - \frac{0.0592}{1}\log\frac{1}{[Ag^+]}$$

Si reemplazamos $[Ag^+]$ con $K_{ps}/[Cl^-]$, obtenemos

$$E = E^0_{Ag^+/Ag} - \frac{0.0592}{1}\log\frac{[Cl^-]}{K_{ps}} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0.0592\log K_{ps} - 0.0592\log[Cl^-]$$

Por definición, el potencial estándar para la segunda semirreaccción es el potencial donde $[Cl^-] = 1.00$. Es decir, cuando $[Cl^-] = 1.00$, $E = E^0_{AgCl/Ag}$. Sustituyendo estos valores obtenemos

$$E^0_{AgCl/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} - 0.0592\log 1.82\times 10^{-10} - 0.0592\log(1.00)$$

$$= 0.799 + (-0.577) - 0.000 = 0.222\text{ V}$$

La **figura 18.9** muestra la medición del potencial de electrodo estándar para el electrodo Ag/AgCl.

Si procedemos de la misma forma, podemos obtener una expresión para el potencial de electrodo estándar para la reducción del complejo de tiosulfato del ion plata representado en el tercer equilibrio mostrado al comienzo de esta sección. En este caso, el potencial estándar está dado por

$$E^0_{Ag(S2O_3)_2^{3-}/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} - 0.0592\log\beta_2 \qquad (18.13)$$

DESAFÍO: Derive la ecuación 18.13.

donde β_2 es la constante de formación para el complejo. Es decir,

$$\beta_2 = \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]^2}$$

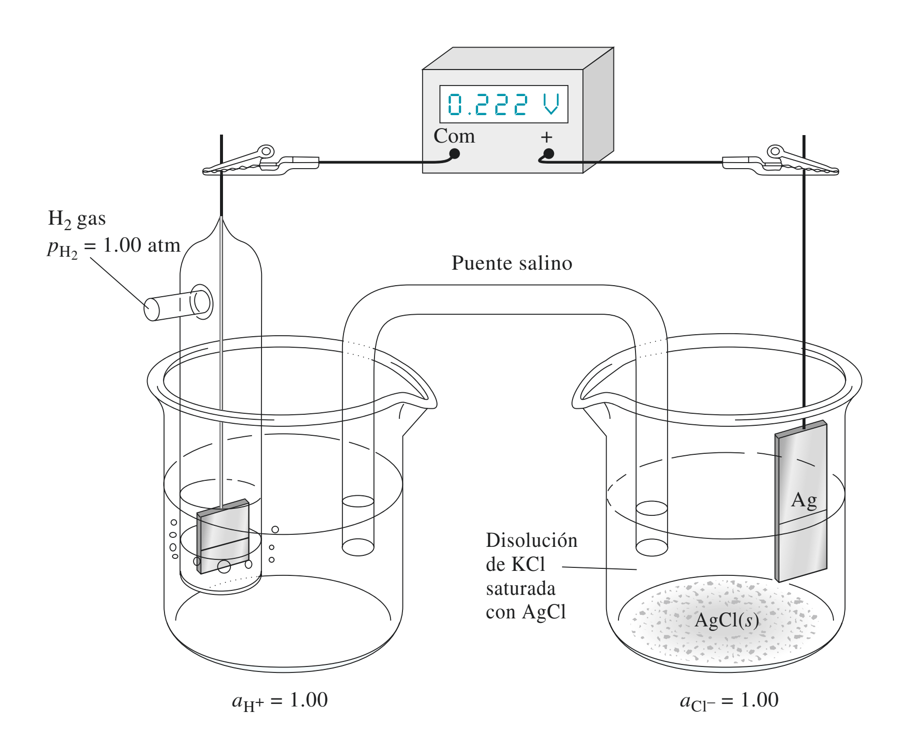


Figura 18.9 Medición del potencial de electrodo estándar para un electrodo Ag/AgCl.

EJEMPLO 18.3

Calcule el potencial de electrodo de un electrodo de plata sumergido en una disolución de NaCl 0.0500 M utilizando *a)* $E^0_{Ag^+/Ag} = 0.799$ V y *b)* $E^0_{AgCl/Ag} = 0.222$ V.

Solución

a) $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^0_{Ag^+/Ag} = +0.799 \text{ V}$

La concentración de Ag^+ de esta disolución está dada por

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{0.0500} = 3.64 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Sustituyendo en la expresión de Nernst obtenemos

$$E = 0.799 - 0.0592 \log \frac{1}{3.64 \times 10^{-9}} = 0.299 \text{ V}$$

b) Podemos escribir la última ecuación como

$$E = 0.222 - 0.0592 \log [Cl^-] = 0.222 - 0.0592 \log 0.0500$$
$$= 0.299$$

ARTÍCULO 18.5

¿Por qué existen dos potenciales de electrodo para Br_2 en la tabla 18.1?

En la tabla 18.1, encontramos los siguientes datos para Br_2:

$$Br_2(ac) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^- \qquad E^0 = +1.087 \text{ V}$$

$$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^- \qquad E^0 = +1.065 \text{ V}$$

El segundo potencial estándar aplica solo para una disolución que es saturada con Br_2 y no para disoluciones insaturadas. Debe utilizar 1.065 V para calcular el potencial de electrodo de una disolución KBr 0.0100 M que está saturada con Br_2 y en contacto con un exceso de líquido. En dicho caso,

$$E = 1.065 - \frac{0.0592}{2}\log[Br^-]^2 = 1.065 - \frac{0.0592}{2}\log(0.0100)^2$$

$$= 1.065 - \frac{0.0592}{2} \times (-4.00) = 1.183 \text{ V}$$

En este cálculo, no aparece ningún término para Br_2 en el término logarítmico porque es un líquido puro presente en exceso (actividad de la unidad uno). El potencial de electrodo estándar mostrado en la primera entrada para $Br_2(ac)$ es hipotético porque la solubilidad de Br_2 a 25 ºC es de aproximadamente solo 0.18 M. Por lo tanto, el valor registrado de 1.087 V está basado en un sistema que —en términos de nuestra definición de E^0— no puede ser obtenida experimentalmente. Sin embargo, el potencial hipotético nos permite calcular potenciales de electrodo para disoluciones insaturadas en Br_2. Por ejemplo, si deseamos calcular el potencial de electrodo para una disolución formada por KBr 0.0100 M y Br_2 0.00100 M, escribiríamos

$$E = 1.087 - \frac{0.0592}{2}\log\frac{[Br^-]^2}{[Br_2(ac)]} = 1.087 - \frac{0.0592}{2}\log\frac{(0.0100)^2}{0.00100}$$

$$= 1.087 - \frac{0.0592}{2}\log 0.100 = 1.117 \text{ V}$$

18C.7 Limitaciones para el uso de potenciales de electrodo estándar

Utilizaremos potenciales de electrodo estándar a lo largo del resto de este texto para calcular potenciales de celda y constantes de equilibrio para reacciones redox, así como para calcular datos para curvas de valoración redox. Debe tener en cuenta que dichos cálculos en ocasiones conducen a resultados que son significativamente diferentes de aquellos que se obtendrían en el laboratorio. Existen dos razones principales para explicar estas diferencias: 1) la necesidad de utilizar concentraciones, en lugar de actividades, en la ecuación de Nernst y 2) la incapacidad para tomar en cuenta otros equilibrios como disociación, asociación, formación de complejos y solvólisis. La medición de potenciales de electrodo puede permitirnos investigar estos equilibrios y determinar sus constantes de equilibrio.

Uso de concentraciones en lugar de actividades

La mayoría de reacciones analíticas de oxidación/reducción son llevadas a cabo en disoluciones que tienen fuerzas iónicas tan altas que los coeficientes de actividad no pueden obtenerse mediante la ecuación de Debye-Hückel (véase la ecuación 10.5, sección 10B.2). A pesar de ello pueden resultar errores significativos si se utilizan las concentraciones, en lugar de las actividades, en la ecuación de Nernst. Por ejemplo, el potencial estándar de la semirreacción

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^0 = +0.771 \text{ V}$$

es de +0.771 V. Cuando el potencial de un electrodo de platino sumergido en una disolución 10^{-4} M de ion hierro(III), ion hierro(II) y ácido perclórico es medido con respecto al electrodo estándar de hidrógeno, se obtiene una lectura cercana a +0.77 V, como predice la teoría. Sin embargo, si se añade ácido perclórico a esta mezcla hasta que la concentración del ácido sea 0.1 M, se encuentra que el potencial disminuye aproximadamente a

+0.75 V. Esta diferencia se atribuye al hecho de que el coeficiente de actividad del hierro(III) es considerablemente menor que la del hierro(II) (0.4 contra 0.18) a la alta fuerza iónica del medio de ácido perclórico 0.1 M (véase la tabla 10.2, página 242). Como consecuencia, la proporción de actividades de las dos especies ($[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$) en la ecuación de Nernst es mayor que la unidad, una condición que conduce a la disminución en el potencial de electrodo. En $HClO_4$ 1 M, el potencial de electrodo es aun menor (≈ 0.73 V).

Efecto de otros equilibrios

Los siguientes fenómenos complican aún más la aplicación de los datos de potencial estándar de electrodo a varios sistemas de interés en química analítica: equilibrios de asociación, disociación, formación de complejos y solvólisis de las especies que aparecen en la ecuación de Nernst. Estos fenómenos pueden ser tomados en cuenta solo si su existencia es conocida y si se conocen o están disponibles las constantes de equilibrio apropiadas. Lo que sucede con mayor frecuencia es que ninguno de estos requisitos se cumplen y surgen discrepancias significativas. Por ejemplo, la presencia de ácido clorhídrico 1 M en la mezcla hierro(II)/hierro(III) que hemos expuesto conduce a un potencial medido de +0.70 V, mientras que en ácido sulfúrico 1 M se observa un potencial de +0.68 V y, en ácido fosfórico 2 M, el potencial es +0.46 V. En cada uno de estos casos, la proporción de actividad hierro(II)/hierro(III) es mayor porque los complejos de hierro(III) con iones cloruro, sulfato y fosfato son más estables que aquellos del hierro(II). En estos casos, la proporción de las concentraciones de las especies, $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$, en la ecuación de Nernst es mayor que la unidad y el potencial medido es menor que el potencial estándar. Si las constantes de formación para estos complejos están disponibles, sería posible realizar las correcciones apropiadas. Desafortunadamente, este tipo de datos no suelen estar disponibles, y si lo están no son muy confiables.

Potenciales formales

Un **potencial formal** es el potencial de electrodo cuando la proporción de las **concentraciones analíticas** de los reactantes y productos de una semirreacción son exactamente 1.00 y las concentraciones molares de cualquier otro soluto son especificadas. Para distinguir el potencial formal del potencial estándar de electrodo se añade el símbolo de prima a E^0.

Los **potenciales formales** son potenciales empíricos que compensan los tipos de actividad y los efectos antagónicos de los equilibrios que acabamos de describir. El potencial formal $E^{0\prime}$ de un sistema es el potencial de semicelda con respecto al electrodo estándar de hidrógeno medido bajo condiciones como la proporción de concentraciones analíticas de reactantes y productos, como aparece en la ecuación de Nernst, sea igual a la unidad y las concentraciones de otras especies en el sistema sean todas especificadas cuidadosamente. Por ejemplo, el potencial formal para la semirreacción

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^{0\prime} = 0.792 \text{ V en } HClO_4 \text{ 1 M}$$

podría ser obtenido al medir el potencial de la celda en la **figura 18.10**. Aquí, el electrodo de la derecha es un electrodo de plata sumergido en una disolución $AgNO_3$ 1.00 M y $HClO_4$ 1.00 M. El electrodo de referencia del lado izquierdo es un electrodo estándar de hidrógeno. Esta celda tiene un potencial de +0.792 V, el cual es el potencial formal del par Ag^+/Ag en $HClO_4$ 1.00 M. Observe que el potencial estándar para este par es +0.799 V.

Los potenciales formales para muchas semirreacciones están enlistados en el apéndice 5. Observe que existen grandes diferencias entre los potenciales formal y estándar para algunas semirreacciones. Por ejemplo, el potencial formal para

$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-} \qquad E^0 = +0.36 \text{ V}$$

es 0.72 V en 1 M de los ácidos perclórico o sulfúrico, el cual es 0.36 V mayor que el potencial estándar de electrodo para la semirreacción. La razón para esta diferencia es que en presencia de altas concentraciones del ion hidrógeno, los iones hexacianoferrato(II) ($Fe(CN)_6^{4-}$) y los iones hexacianoferrato(III) ($Fe(CN)_6^{3-}$) se combinan con uno o más protones para formar las especies ácidas hidrógeno hexacianoferrato(II) y de hidrógeno hexacianoferrato(III). Puesto que $H_4Fe(CN)_6$ es un ácido más débil que $H_3Fe(CN)_6$,

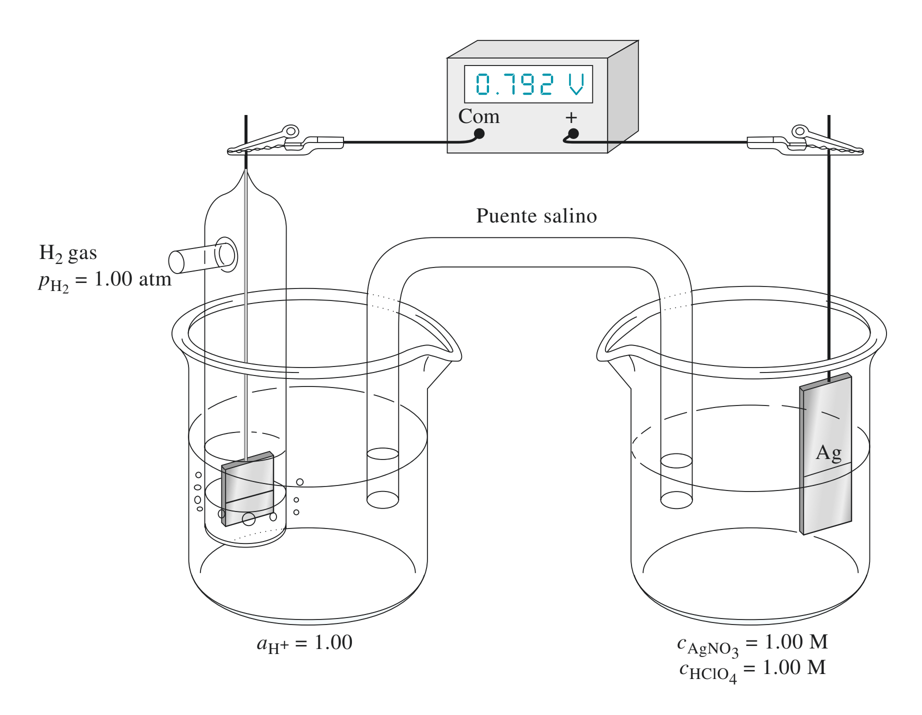
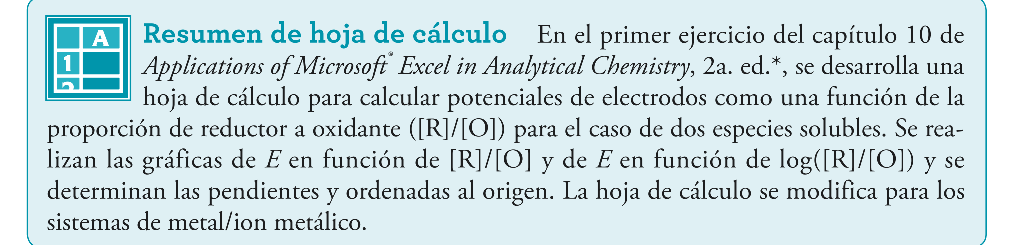


Figura 18.10 Medición del potencial formal del par Ag^+/Ag en $HClO_4$ 1 M.

la proporción de las concentraciones de las especies, $[Fe(CN)_6^{4-}]/[Fe(CN)_6^{3-}]$, en la ecuación de Nernst es menor que 1, y los potenciales observados son mayores.

La sustitución de los potenciales formales por potenciales de electrodo estándar en la ecuación de Nernst produce una mejor concordancia entre los resultados calculados y los experimentales, considerando, por supuesto, que la concentración de electrolito de la disolución se aproxima a aquella para la cual el potencial formal es aplicable. No debe sorprendernos que los intentos por aplicar potenciales formales a los sistemas que difieren sustancialmente en tipo y en concentración de electrolito puedan resultar en errores mayores que aquellos asociados con el uso de potenciales de electrodo estándar. En este texto, utilizaremos el que sea más adecuado.



Resumen de hoja de cálculo En el primer ejercicio del capítulo 10 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, se desarrolla una hoja de cálculo para calcular potenciales de electrodos como una función de la proporción de reductor a oxidante ([R]/[O]) para el caso de dos especies solubles. Se realizan las gráficas de *E* en función de [R]/[O] y de *E* en función de log([R]/[O]) y se determinan las pendientes y ordenadas al origen. La hoja de cálculo se modifica para los sistemas de metal/ion metálico.



Las celdas de combustible han sido utilizadas para proporcionar energía eléctrica para las naves espaciales desde 1960. En años recientes, la tecnología de las celdas de combustible ha comenzado a madurar y las baterías fabricadas de celdas de combustible pronto estarán o ya están disponibles para la generación de energía a pequeña escala y para automóviles eléctricos. Utilice un navegador para encontrar el sitio web *Fuel Cells 2000 (Celdas de combustible 2000)*. Localice un artículo que explique la operación de la celda de combustión de hidrógeno. Describa la membrana de intercambio de protones y explique su función en la celda de combustible de hidrógeno. Discuta las ventajas de las celdas de combustible de hidrógeno sobre otros dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica como las baterías de plomo-ácido, baterías de litio-hidruro, etcétera. ¿Cuáles son sus desventajas? ¿Cuáles son algunas de las razones por las que esta tecnología no ha reemplazado más rápidamente las tecnologías actuales de energía?

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

NOTA: Cuando se proporcionen los datos numéricos de la fórmula completa de una especie deben considerarse como concentraciones molares analíticas. Las concentraciones molares de equilibrio son proporcionadas para especies presentadas como iones.

18.1 Describa de manera breve o defina
*a) oxidación.
b) agente reductor.
*c) puente salino.
d) contacto líquido.
*e) ecuación de Nernst.

18.2 Describa de manera breve o defina
*a) potencial de electrodo.
b) potencial formal.
*c) potencial de electrodo estándar.
d) potencial de contacto líquido.
e) potencial de oxidación.

18.3 Explique claramente la diferencia entre
*a) oxidación y agente oxidante.
b) una celda electrolítica y una celda galvánica.
*c) el cátodo de una celda electroquímica y el electrodo de la derecha.
d) una celda electroquímica reversible y una celda electroquímica irreversible.
*e) el potencial de electrodo estándar y el potencial formal.

***18.4** Las siguientes entradas se encuentran en una tabla de potenciales de electrodo estándar:

$$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \qquad E^0 = 0.5355 \text{ V}$$
$$I_2(ac) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \qquad E^0 = 0.615 \text{ V}$$

¿Cuál es el significado de la diferencia entre estos dos potenciales estándar?

***18.5** ¿Por qué es necesario burbujear hidrógeno a través del electrolito en un electrodo de hidrógeno?

18.6 El potencial de electrodo estándar para la reacción de Ni^{2+} a Ni es −0.25 V. ¿Sería más o menos negativo el potencial de un electrodo de níquel sumergido en una disolución NaOH 1.00 M saturada con $Ni(OH)_2$ que $E^0_{Ni^{2+}/Ni}$? Explique.

18.7 Escriba ecuaciones iónicas netas balanceadas para las siguientes reacciones. Proporcione H^+ o H_2O cuando sea necesario para obtener el balance.
*a) $Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Sn^{4+}$
b) $Cr(s) + Ag^+ \rightarrow Cr^{3+} + Ag(s)$
*c) $NO_3^- + Cu(s) \rightarrow NO_2(g) + Cu^{2+}$
d) $MnO_4^- + H_2SO_3 \rightarrow Mn^{2+} + SO_4^{2-}$
*e) $Ti^{3+} + Fe(CN)_6^{3-} \rightarrow TiO^{2+} + Fe(CN)_6^{4-}$
f) $H_2O_2 + Ce^{4+} \rightarrow O_2(g) + Ce^{3+}$
*g) $Ag(s) + I^- + Sn^{4+} \rightarrow AgI(s) + Sn^{2+}$
h) $UO_2^{2+} + Zn(s) \rightarrow U^{4+} + Zn^{2+}$
*i) $HNO_2 + MnO_4^- \rightarrow NO_3^- + Mn^{2+}$
j) $HN_2NNH_2 + IO_3^- + Cl^- \rightarrow N_2(g) + ICl_2^-$

***18.8** Identifique el agente oxidante y el agente reductor en el lado izquierdo de cada ecuación en el problema 18.7; escriba una ecuación balanceada para cada semirreacción.

18.9 Escriba ecuaciones iónicas netas balanceadas para las siguientes reacciones. Proporcione H^+ o H_2O cuando sea necesario para obtener el balance.
*a) $MnO_4^- + VO^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + V(OH)_4^+$
b) $I_2 + H_2S(g) \rightarrow I^- + S(s)$
*c) $Cr_2O_7^{2-} + U^{4+} \rightarrow Cr^{3+} + UO_2^{2+}$
d) $Cl^- + MnO_2(s) \rightarrow Cl^-(g) + Mn^{2+}$
*e) $IO_3^- + I^- \rightarrow I_2(ac)$
f) $IO_3^- + I^- + Cl^- \rightarrow ICl_2^-$
*g) $HPO_3^{2-} + MnO_4^- + OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + MnO_4^{2-}$
h) $SCN^- + BrO_3^- \rightarrow Br^- + SO_4^{2-} + HCN$
*i) $V^{2+} + V(OH)_4^+ \rightarrow VO^{2+}$
j) $MnO_4^- + Mn^{2+} + OH^- \rightarrow MnO_2(s)$

18.10 Identifique al agente oxidante y reductor del lado izquierdo de cada ecuación en el problema 18.9; escriba una ecuación balanceada para cada semirreacción.

***18.11** Considere las siguientes reacciones de oxidación/reducción:

$$AgBr(s) + V^{2+} \rightarrow Ag(s) + V^{3+} + Br^-$$
$$Tl^{3+} + 2Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Tl^+ + 2Fe(CN)_6^{3-}$$
$$2V^{3+} + Zn(s) \rightarrow 2V^{2+} + Zn^{2+}$$
$$Fe(CN)_6^{3-} + Ag(s) + Br^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-} + AgBr(s)$$
$$S_2O_8^{2-} + Tl^+ \rightarrow 2SO_4^{2-} + Tl^{3+}$$

a) Escriba cada proceso neto en términos de dos semirreacciones balanceadas.
b) Exprese cada semirreacción como una reducción.
c) Ordene las semirreacciones en *b)* en orden de eficiencia decreciente como aceptores de electrones.

18.12 Considere las siguientes reacciones de oxidación/reducción:

$$2H^+ + Sn(s) \rightarrow H_2(g) + Sn^{2+}$$
$$Ag^+ + Fe^{2+} \rightarrow Ag(s) + Fe^{3+}$$
$$Sn^{4+} + H_2(g) \rightarrow Sn^{2+} + 2H^+$$
$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$
$$Sn^{2+} + Co(s) \rightarrow Sn(s) + Co^{2+}$$

a) Escriba cada proceso neto en términos de dos semirreacciones balanceadas.
b) Exprese cada semirreacción como una reducción.
c) Ordene las semirreacciones en *b)* en orden de eficiencia decreciente como aceptores de electrones.

***18.13** Calcule el potencial de un electrodo de cobre sumergido en
a) $Cu(NO_3)_2$ 0.0380 M.
b) NaCl 0.0650 M saturada con CuCl.
c) NaOH 0.0350 M saturada con $Cu(OH)_2$.
d) $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 0.0375 M y NH_3 0.108 M (β_4 para $Cu(NH_3)_4^{2+}$ es 5.62×10^{11}).

e) una disolución en la cual la concentración molar analítica de $Cu(NO_3)_2$ sea 3.90×10^{-3}, para H_2Y^{2-} sea 3.90×10^{-2} (Y = EDTA) y el pH se encuentre a 4.00.

18.14 Calcule el potencial de un electrodo de zinc sumergido en
a) $Zn(NO_3)_2$ 0.0500 M.
b) NaOH 0.0200 M y saturada con $Zn(OH)_2$.
c) $Zn(NH_3)_4^{2+}$ 0.0150 M y NH3—β_4 0.350 M para $Zn(NH_3)_4^{2+}$ es 7.76×10^8.
d) una disolución en la cual la concentración molar analítica de $Zn(NO_3)_2$ es 4.00×10^{-3}, aquella para H_2Y^{2-} es 0.0550 M y el pH es 9.00.

18.15 Utilice las actividades para calcular el potencial de electrodo de un electrodo de hidrógeno en el cual el electrolito es HCl 0.0100 M y la actividad de H_2 es 1.00 atm.

***18.16** Calcule el potencial de un electrodo de platino sumergido en una disolución
a) K_2PtCl_4 0.0160 M y KCl 0.2450 M.
b) $Sn(SO_4)_2$ 0.0650 M y $SnSO_4$ 3.5×10^{-3} M.
c) amortiguada a pH de 6.50 y saturada con $H_2(g)$ a 1.00 atm.
d) $VOSO_4$ 0.0255 M, $V_2(SO_4)_3$ 0.0686 M y $HClO_4$ 0.100 M.
e) preparada al mezclar 25.00 mL de $SnCl_2$ 0.0918 M con un volumen igual de $FeCl_3$ 0.1568 M.
f) preparada al mezclar 25.00 mL de $V(OH)_4^+$ 0.0832 M con 50.00 mL de $V_2(SO_4)_3$ 0.01087 M y tiene un pH de 1.00.

18.17 Calcule el potencial de un electrodo de platino sumergido en una disolución
a) $K_4Fe(CN)_6$ 0.0613 M y $K_3Fe(CN)_6$ 0.00669 M.
b) $FeSO_4$ 0.0400 M y $Fe_2(SO_4)_3$ 0.00915 M.
c) amortiguada a pH de 5.55 y saturada con H_2 a 1.00 atm.
d) $V(OH)_4^+$ 0.1015 M, VO^{2+} 0.0799 M y $HClO_4$ 0.0800 M.
e) preparada al mezclar 50.00 mL de $Ce(SO_4)_2$ 0.0607 M con un volumen igual de $FeCl_2$ 0.100 M (considere que las disoluciones eran H_2SO_4 1.00 M y utilice potenciales formales).
f) preparada al mezclar 25.00 mL de $V_2(SO_4)_3$ 0.0832 M con 50.00 mL de $V(OH)_4^+$ 0.00628 M y tiene un pH de 1.00.

***18.18** Si las siguientes semiceldas son el electrodo de la derecha en una celda galvánica con un electrodo estándar de hidrógeno en el electrodo izquierdo, calcule el potencial de celda. Indique si los electrodos funcionarían como ánodo o cátodo en caso de que la celda experimentara un corto circuito.
a) Ni | Ni^{2+}(0.0883 M)
b) Ag | AgI(saturada), KI(0.0898 M)
c) Pt | O_2(780 torr), HCl(2.50×10^{-4} M)
d) Pt | Sn^{2+}(0.0893 M), Sn^{4+}(0.215 M)
e) Ag | $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$(0.00891 M), $Na_2S_2O_3$(0.1035 M)

18.19 Las siguientes semiceldas están en el lado izquierdo y en par con el electrodo estándar de hidrógeno en el derecho para formar una celda galvánica. Calcule el potencial de celda. Indique cuál de los electrodos sería el cátodo si cada celda experimentara corto circuito.
a) Cu|Cu^{2+}(0.0805 M)
b) Cu|CuI(saturada), KI(0.0993 M)
c) Pt, H_2(0.914 atm)|HCl(1.00×10^{-4} M)
d) Pt|Fe^{3+}(0.0886 M), Fe^{2+}(0.1420 M)
e) Ag|$Ag(CN)_2^-$ (0.0778 M), KCN(0.0651 M)

***18.20** La constante del producto de solubilidad para Ag_2SO_3 es 1.5×10^{-14}. Calcule E^0 para el proceso

$$Ag_2SO_3(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + SO_3^{2-}$$

18.21 La constante del producto de solubilidad para $Ni_2P_2O_7$ es 1.7×10^{-13}. Calcule E^0 para el proceso

$$Ni_2P_2O_7(s) + 4e^- \rightleftharpoons 2Ni(s) + P_2O_7^{4-}$$

***18.22** La constante del producto de solubilidad para Tl_2S es 6×10^{-22}. Calcule E^0 para la reacción

$$Tl_2S(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Tl(s) + S^{2-}$$

18.23 La constante del producto de solubilidad para $Pb_3(AsO_4)_2$ es 4.1×10^{-36}. Calcule E^0 para la reacción

$$Pb_2(AsO_4)_2(s) + 6e^- \rightleftharpoons 3Pb(s) + 2AsO_4^{2-}$$

***18.24** Calcule E^0 para el proceso

$$ZnY^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + Y^{4-}$$

donde Y^{4-} es el anión de EDTA completamente desprotonado. La constante de formación para ZnY^{2-} es 3.2×10^{16}.

***18.25** Dadas las constantes de formación

$$Fe^{3+} + Y^{4-} \rightleftharpoons FeY^- \qquad K_f = 1.3 \times 10^{25}$$
$$Fe^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons FeY^{2-} \qquad K_f = 2.1 \times 10^{14}$$

calcule E^0 para el proceso

$$FeY^- + e^- \rightleftharpoons FeY^{2-}$$

18.26 Calcule E^0 para el proceso

$$Cu(NH_3)_4^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^+ + 2NH_3$$

dado que

$$Cu^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^+ \quad \beta_2 = 7.2 \times 10^{10}$$
$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+} \quad \beta_4 = 5.62 \times 10^{11}$$

18.27 Para una semicelda Pt|Fe^{3+}, Fe^{2+}, encuentre el potencial para las siguientes proporciones de $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$: 0.001, 0.0025, 0.005, 0.0075, 0.010, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100, 0.250, 0.500, 0.750, 1.00, 1.250, 1.50, 1.75, 2.50, 5.00, 10.00, 25.00, 75.00 y 100.00.

18.28 Para una semicelda Pt|Ce^{4+}, Ce^{3+}, encuentre el potencial para las mismas proporciones de $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ dadas en el problema 18.27 para $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$.

18.29 Grafique el potencial de semicelda en función de la proporción de la concentración para las semiceldas de los problemas 18.27 y 18.28. ¿Cómo se observaría la

gráfica si se graficara el potencial en función del log (de la proporción de la concentración)?

18.30 Desafío: En algún momento, el electrodo estándar de hidrógeno fue utilizado para medir pH.

a) Realice el esquema de una celda electroquímica que podría ser utilizada para medir pH y etiquete las partes del diagrama. Utilice el EEH para ambas semiceldas.

b) Derive una ecuación que proporcione el potencial de la celda en términos de la concentración del ion hidronio $[H_3O^+]$ en ambas semiceldas.

c) Una semicelda debe contener una disolución con concentración conocida de iones hidronio y la otra debe contener una disolución desconocida. Resuelva la ecuación en *b)* para el pH de la disolución en la semicelda desconocida.

d) Modifique su ecuación resultante para considerar los coeficientes de actividad y exprese los resultados en términos de $pa_H = -\log a_H$, el logaritmo negativo de la actividad del ion hidronio.

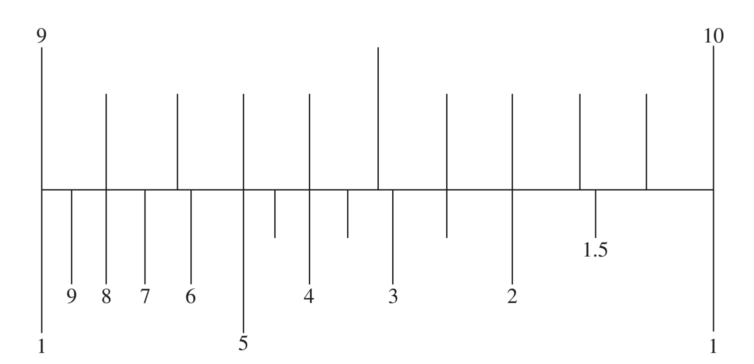
e) Describa las circunstancias bajo las cuales esperaría que la celda proporcionara medidas exactas de pa_H.

f) ¿Podría utilizar su celda para hacer mediciones prácticas absolutas de pa_H o tendría que calibrar su celda con disoluciones de pa_H conocidas? Explique su respuesta en detalle.

g) ¿Cómo (o dónde) podría encontrar disoluciones de pa_H conocido?

h) Comente los problemas prácticos que podría encontrar al utilizar su celda para realizar mediciones de pH.

i) Klopsteg[5] explica cómo realizar mediciones con el electrodo de hidrógeno. En la figura 2 de su artículo, sugiere utilizar una regla de cálculo (o deslizamiento), un segmento de la cual se muestra aquí para convertir las concentraciones de iones hidronios en pH, y viceversa.



Regla de cálculo de pH.

Explique los principios de operación de esta regla de cálculo y describa cómo funciona. ¿Qué lectura obtendría de la regla para una concentración del ion hidronio de 3.56×10^{-4} M? ¿Cuántas cifras significativas tiene el valor de pH resultante? ¿Cuál es la concentración de ion hidronio de una disolución de pH = 9.85?

[5] P. E. Klopsteg, *Ind. Eng. Chem,* **1922**, *14*(5), 399, DOI: 10.1021/ie50149a011.

Aplicaciones de los potenciales de electrodo estándar

CAPÍTULO 19

Esta imagen satelital compuesta muestra las áreas en la superficie terrestre donde se localizan las plantas que poseen clorofila. La clorofila, que es una de las biomoléculas más importantes de la naturaleza, pertenece a una clase de compuestos conocidos como porfirinas. Esta clase de compuestos también incluye a la hemoglobina y al citocromo *c*, que se discuten en el artículo 19.1. Se han empleado muchas técnicas analíticas para medir las propiedades físicas y químicas de la clorofila, así como para explorar su función en la fotosíntesis. La valoración redox de la clorofila con otros pares redox estándar revela las propiedades de oxidación/reducción de la molécula, las cuales ayudan a explicar la fotofísica del proceso complejo que utilizan las plantas verdes para oxidar el agua con el fin de producir oxígeno molecular.



NASA/Jesse Allen, Earth Observatory/SeaWiFS/ NASA/GSFC/ORBIMAGE

En este capítulo, se muestra la manera en que se pueden utilizar los potenciales de electrodo para 1) calcular potenciales termodinámicos en celdas, 2) calcular las constantes de equilibrio para las reacciones redox y 3) construir curvas de valoración redox.

19A CÁLCULO DE LOS POTENCIALES DE CELDAS ELECTROQUÍMICAS

Se pueden utilizar los potenciales de electrodo estándar y la ecuación de Nernst para calcular el potencial que tendría una celda galvánica o el potencial requerido para operar una celda electrolítica. Los potenciales calculados (llamados a veces potenciales termodinámicos) son teóricos en el sentido de que se refieren a celdas en las que no hay corriente. Como se muestra en el capítulo 22, se deben considerar factores adicionales si hay corriente en la celda.

El potencial termodinámico de una celda electroquímica es la diferencia entre el potencial del electrodo derecho y el potencial del electrodo izquierdo, esto es:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{derecho}} - E_{\text{izquierdo}} \tag{19.1}$$

Es importante notar que ambos términos E_{derecho} y $E_{\text{izquierdo}}$ en la ecuación 19.1 representan los *potenciales de electrodo* como se definieron al inicio de la sección 18C.3.

donde E_{derecho} y $E_{\text{izquierdo}}$ son los potenciales de electrodo derecho e izquierdo, respectivamente. La ecuación 19.1 es válida cuando el potencial de unión líquida es mínimo o nulo. A lo largo de este capítulo, se asume que los potenciales de unión líquida son insignificantes.



Archivos Visuales Emilio Segrè/AIP

Gustav Robert Kirchhoff (1824-1877) fue un físico alemán que hizo contribuciones importantes a la física y la química. Además de su trabajo sobre espectroscopia, es conocido por las leyes de Kirchhoff acerca de la corriente y el voltaje en circuitos eléctricos. Estas leyes se pueden resumir con las siguientes ecuaciones: $\Sigma I = 0$ y $\Sigma E = 0$. Estas ecuaciones afirman que la suma de las corrientes en cualquier punto del circuito (nodo) es igual a cero y que la suma de las diferencias de potencial en torno a cualquier circuito cerrado es igual a cero.

EJEMPLO 19.1

Calcule el potencial termodinámico de la siguiente celda y la energía libre asociada con la reacción de la celda:

$$\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(0.0200\ \text{M})\ ||\ \text{Ag}^{+}(0.0200\ \text{M})|\text{Ag}$$

Note que esta celda es la celda galvánica mostrada en la figura 18.2*a*.

Solución

Las dos semirreacciones y los potenciales estándar son:

$$\text{Ag}^{+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Ag}(s) \qquad E^{0} = 0.799\ \text{V} \tag{19.2}$$

$$\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}(s) \qquad E^{0} = 0.337\ \text{V} \tag{19.3}$$

Los potenciales de electrodo son:

$$E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = 0.799 - 0.0592 \log \frac{1}{0.0200} = 0.6984\ \text{V}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.337 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.0200} = 0.2867\ \text{V}$$

Se observa a partir del diagrama de la celda que el electrodo de plata es el electrodo derecho y que el electrodo de cobre es el electrodo izquierdo. Por lo tanto, al aplicar la ecuación 19.1, se obtiene:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{derecho}} - E_{\text{izquierdo}} = E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.6984 - 0.2867 = +0.412\ \text{V}$$

El cambio de energía libre ΔG para la reacción $\text{Cu}(s) + 2\text{Ag}^{+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Ag}(s)$ se encuentra a partir de:

$$\Delta G = -nFE_{\text{celda}} = -2 \times 96485\ \text{C} \times 0.412\ \text{V} = -79{,}503\ \text{J}\ (18.99\ \text{kcal})$$

EJEMPLO 19.2

Calcule el potencial para la celda:

$$\text{Ag}|\text{Ag}^{+}(0.0200\ \text{M})\ ||\ \text{Cu}^{2+}(0.0200\ \text{M})|\text{Cu}$$

Solución

Los potenciales de electrodo para las dos semirreacciones son idénticos a los potenciales de electrodo calculados en el ejemplo 19.1, esto es:

$$E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = 0.6984\ \text{V} \qquad \text{y} \qquad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.2867\ \text{V}$$

Sin embargo, en comparación con el ejemplo previo, el electrodo de plata está a la izquierda y el electrodo de cobre está a la derecha. Al sustituir estos potenciales de electrodo en la ecuación 19.1, se obtiene:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{derecho}} - E_{\text{izquierdo}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = 0.2867 - 0.6984 = -0.412\ \text{V}$$

Los ejemplos 19.1 y 19.2 ilustran un hecho importante. La magnitud de la diferencia de potenciales entre los dos electrodos es de 0.412 V sin importar qué electrodo es considerado el izquierdo o el de referencia. Si el electrodo de Ag es el electrodo izquierdo, como en el ejemplo 19.2, el potencial de la celda tiene un signo negativo, pero si el electrodo de Cu es el electrodo de referencia, como en el ejemplo 19.2, el potencial de la celda tiene signo positivo. Sin embargo, no importa la manera en que se acomode la celda, la reacción espontánea de esta es la oxidación del Cu y la reducción de Ag^+, y el cambio de energía libre es de 79,503 J. Los ejemplos 19.3 y 19.4 ilustran otros tipos de reacciones de electrodo.

EJEMPLO 19.3

Calcule el potencial de la siguiente celda e indique la reacción que ocurriría de manera espontánea si la celda estuviera en cortocircuito (véase la figura 19.1).

$$Pt|U^{4+}(0.200\ M), UO_2^{2+}(0.0150\ M), H^+(0.0300\ M)\ ||$$
$$Fe^{2+}(0.0100\ M), Fe^{3+}(0.0250\ M)|Pt$$

Solución

Las dos semirreacciones son:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^0 = +0.771\ V$$

$$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O \qquad E^0 = +0.334\ V$$

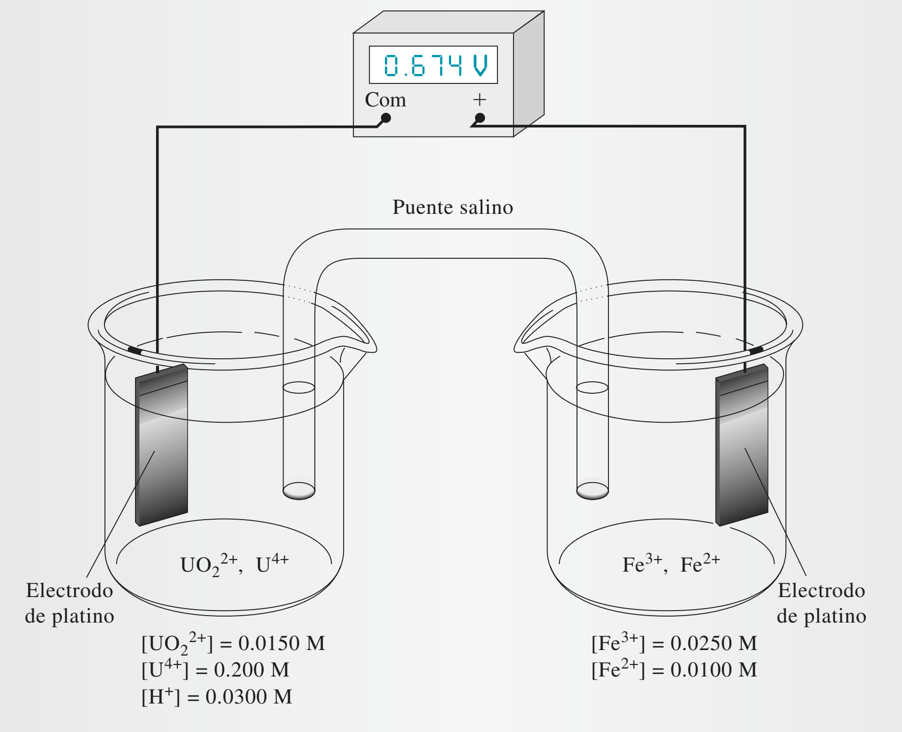


Figura 19.1 Celda para el ejemplo 19.3.

(continúa)

El potencial de electrodo para el electrodo derecho es:

$$E_{derecho} = 0.771 - 0.0592 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$= 0.771 - 0.0592 \log \frac{0.0100}{0.0250} = 0.771 - (-0.0236)$$

$$= 0.7946 \text{ V}$$

El potencial de electrodo para el electrodo izquierdo es:

$$E_{izquierdo} = 0.334 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4}$$

$$= 0.334 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{0.200}{(0.0150)(0.0300)^4}$$

$$= 0.334 - 0.2136 = 0.1204 \text{ V}$$

y

$$E_{celda} = E_{derecho} - E_{izquierdo} = 0.7946 - 0.1204 = 0.6742 \text{ V}$$

El signo positivo significa que la reacción que ocurre de manera espontánea es la oxidación de U^{4+} en el lado izquierdo y la reducción de Fe^{3+} en el lado derecho, o:

$$U^{4+} + 2Fe^{3+} + 2H_2O \rightarrow UO_2^{2+} + 2Fe^{2+} + 4H^+$$

EJEMPLO 19.4

Calcule el potencial de la celda:

$$Ag|AgCl(\text{saturada}), HCl(0.200\text{ M})|H_2(0.800\text{ atm}), Pt$$

Note que esta celda no requiere dos compartimentos (ni un puente salino) porque el H_2 molecular tiene poca tendencia a reaccionar directamente con la baja concentración de Ag^+ en la disolución electrolítica. Este es un ejemplo de una **celda sin unión líquida** (véase la **figura 19.2**).

Solución

Las dos semirreacciones y sus potenciales de electrodo estándar correspondientes son (véase la tabla 18.1).

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) \qquad E^0_{H^+/H_2} = 0.000 \text{ V}$$

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^- \qquad E^0_{AgCl/Ag} = 0.222 \text{ V}$$

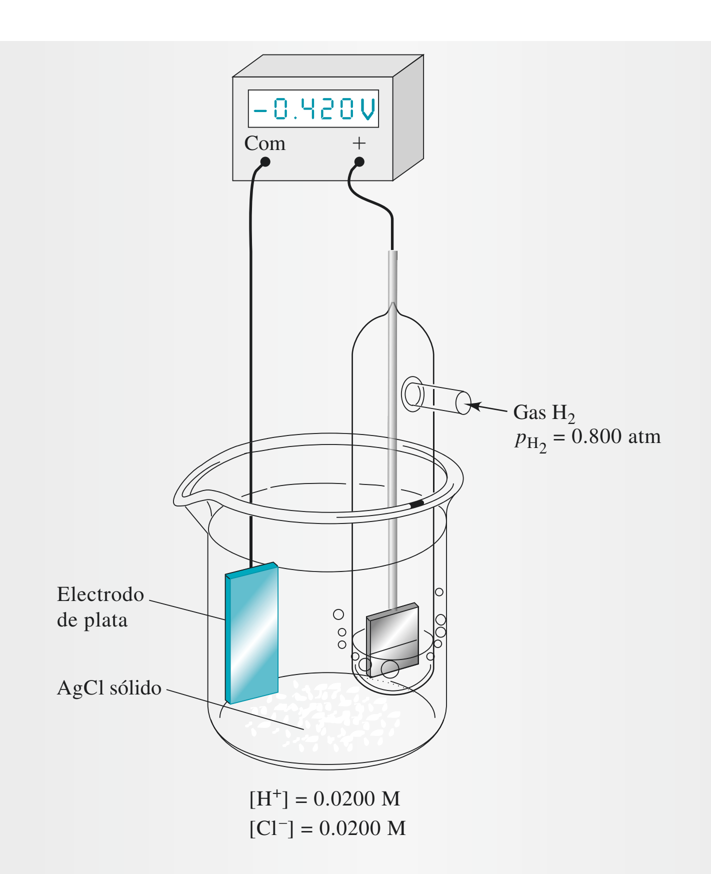


Figura 19.2 Celda sin unión líquida para el ejemplo 19.4.

Los dos potenciales de electrodo son:

$$E_{\text{derecho}} = 0.000 - \frac{0.0592}{2}\log\frac{p_{H_2}}{[H^+]^2} = -\frac{0.0592}{2}\log\frac{0.800}{(0.0200)^2}$$

$$= -0.0977 \text{ V}$$

$$E_{\text{izquierdo}} = 0.222 - 0.0592\log[Cl^-] = 0.222 - 0.0592\log 0.0200$$

$$= 0.3226 \text{ V}$$

El potencial de la celda es por lo tanto:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{derecho}} - E_{\text{izquierdo}} = -0.0977 - 0.3226 = -0.420 \text{ V}$$

El signo negativo indica que la reacción de la celda considerada:

$$2H^+ + 2Ag(s) \rightarrow H_2(g) + 2AgCl(s)$$

no es espontánea. Para que esta reacción pueda ocurrir, se debe aplicar un voltaje externo y construir una celda electrolítica.

EJEMPLO 19.5

Calcule el potencial para la siguiente celda utilizando *a)* concentraciones y *b)* actividades:

$$Zn|ZnSO_4(x\ M),\ PbSO_4(\text{saturada})|Pb$$

donde $x = 5.00 \times 10^{-4}, 2.00 \times 10^{-3}, 1.00 \times 10^{-2}, 5.00 \times 10^{-2}$.

Solución

a) En una disolución neutra, se forma muy poco HSO_4^-, por lo tanto se puede asumir que:

$$[SO_4^{2-}] = c_{ZnSO_4} = x = 5.00 \times 10^{-4}\ M$$

Las semirreacciones y los potenciales de electrodo estándar son (véase la tabla 18.1).

$$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-} \qquad E^0_{PbSO_4/Pb} = -0.350\ V$$

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) \qquad E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0.763\ V$$

El potencial del electrodo de plomo es:

$$E_{PbSO_4/Pb} = E^0_{PbSO_4/Pb} - \frac{0.0592}{2}\log[SO_4^{2-}]$$

$$= -0.350 - \frac{0.0592}{2}\log(5.00 \times 10^{-4}) = -0.252\ V$$

El potencial del electrodo de zinc es:

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{[Zn^{2+}]}$$

$$= -0.763 - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{5.00 \times 10^{-4}} = -0.860\ V$$

El potencial de la celda es por lo tanto:

$$E_{celda} = E_{derecho} - E_{izquierdo} = E_{PbSO_4/Pb} - E_{Zn^{2+}/Zn} = -0.252 - (-0.860) = 0.608\ V$$

Los potenciales de la celda a las otras concentraciones se pueden calcular de la misma manera. Sus valores se indican en la **tabla 19.1**.

b) Para calcular los coeficientes de actividad para Zn^{2+} y $[SO_4^{2-}]$, se debe encontrar primero la fuerza iónica de la disolución utilizando la ecuación 10.1:

$$\mu = \frac{1}{2}[5.00 \times 10^{-4} \times (2)^2 + 5.00 \times 10^{-4} \times (2)^2] = 2.00 \times 10^{-3}$$

En la tabla 10.2, se encuentra que $\alpha_{SO_4^{2-}} = 0.4$ nm y que $\alpha_{zn^{2+}} = 0.6$ nm. Si se sustituyen estos valores en la ecuación 10.5, se encuentra que:

$$-\log \gamma_{SO_4^{2-}} = \frac{0.51 \times (2)^2 \sqrt{2.00 \times 10^{-3}}}{1 + 3.3 \times 0.4\sqrt{2.00 \times 10^{-3}}} = 8.61 \times 10^{-2}$$

$$\gamma_{SO_4^{2-}} = 0.820$$

Al repetir los cálculos para Zn^{2+}, se encuentra que:

$$\gamma_{Zn^{2+}} = 0.825$$

La ecuación de Nernst para el electrodo de plomo es ahora:

$$E_{PbSO_4/Pb} = E^0_{PbSO_4/Pb} - \frac{0.0592}{2} \log \gamma_{SO_4^{2-}} c_{SO_4^{2-}}$$

$$= -0.350 - \frac{0.0592}{2} \log(0.820 \times 5.00 \times 10^{-4}) = -0.250 \text{ V}$$

y para el electrodo de zinc, se tiene:

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{\gamma_{Zn^{2+}} c_{Zn^{2+}}}$$

$$= -0.763 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.825 \times 5.00 \times 10^{-4}} = -0.863 \text{ V}$$

Finalmente, se calcula el potencial de la celda:

$$E_{celda} = E_{derecho} - E_{izquierdo} = E_{PbSO_4/Pb} - E_{Zn^{2+}/Zn} = -0.250 - (-0.863) = 0.613 \text{ V}$$

Los valores para las otras concentraciones y los potenciales determinados experimentalmente para la celda se pueden encontrar en la tabla 19.1.

La tabla 19.1 muestra que los potenciales de celda calculados sin las correcciones de coeficiente de actividad tienen un error significativo. También es claro a partir de los datos en la quinta columna de la tabla que los potenciales calculados con las actividades concuerdan de manera razonable con el experimento.

TABLA 19.1

Efecto de la fuerza iónica en el potencial de una celda galvánica*

Concentración de $ZnSO_4$, M	Fuerza iónica, μ	*a)* E, basado en concentraciones	*b)* E, basado en actividades	E, valores experimentales†
5.00×10^{-4}	2.00×10^{-3}	0.608	0.613	0.611
2.00×10^{-3}	8.00×10^{-3}	0.573	0.582	0.583
1.00×10^{-2}	4.00×10^{-2}	0.531	0.550	0.553
2.00×10^{-2}	8.00×10^{-2}	0.513	0.537	0.542
5.00×10^{-2}	2.00×10^{-1}	0.490	0.521	0.529

* Celda descrita en el ejemplo 19.5. Todos los potenciales E están en volts.
† Datos experimentales obtenidos de I. A. Cowperthwaite y V. K. LaMer, *J. Amer. Soc.,* **1931**, *53*, 4333, DOI: 10.1021/ja01363a010.

EJEMPLO 19.6

Calcule el potencial requerido para iniciar la deposición de cobre a partir de una disolución que tiene $CuSO_4$ 0.010 M y que contiene suficiente H_2SO_4 para producir un pH de 4.00.

Solución

La deposición de cobre ocurre necesariamente en el cátodo, el cual, de acuerdo con la convención de la IUPAC, es el electrodo derecho. Dado que no hay más especies fácilmente oxidables además del agua en el sistema, se va a producir O_2 en el ánodo. Las dos semirreacciones y sus potenciales de electrodo estándar correspondientes son (véase la tabla 18.1):

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E^0_{AgCl/Ag} = +0.337 \text{ V (derecho)}$$

$$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad E^0_{O_2/H_2O} = +1.229 \text{ V (izquierdo)}$$

El potencial de electrodo para el electrodo de Cu es:

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = +0.337 - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{0.010} = +0.278 \text{ V}$$

Si el O_2 se produce a 1.00 atm, el potencial de electrodo para el electrodo de oxígeno es:

$$E_{O_2/H_2O} = +1.229 - \frac{0.0592}{4}\log\frac{1}{p_{O_2}[H^+]^4}$$

$$= +1.229 - \frac{0.0592}{4}\log\frac{1}{(1 \text{ atm})(1.00 \times 10^{-4})^4} = +0.992 \text{ V}$$

y el potencial de la celda es por lo tanto:

$$E_{celda} = E_{derecho} - E_{izquierdo} = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{O_2/H_2O} = +0.278 - 0.992 = -0.714 \text{ V}$$

El signo negativo muestra que la reacción de la celda:

$$2Cu^{2+} + 2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 2Cu(s)$$

no es espontánea y que, para provocar que el cobre se deposite de acuerdo con la siguiente reacción, se debe aplicar un potencial negativo ligeramente mayor a −0.714 V.

Resumen de hoja de cálculo En el primer ejercicio del capítulo 10 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, se desarrolla una hoja de cálculo para calcular los potenciales de electrodo estándar para semirreacciones simples. Se elaboran gráficas del potencial en función de la relación entre las especies reducidas y las especies oxidadas y del potencial en función del logaritmo de dicha relación.

19B DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE POTENCIALES ESTÁNDAR

Aunque es fácil localizar los potenciales de electrodo estándar para cientos de semirreacciones en compilaciones de datos electroquímicos, es importante considerar que ninguno de estos potenciales, incluido el potencial de electrodo estándar de hidrógeno (EEH), se puede medir directamente en el laboratorio. El EEH es un electrodo hipotético, igual que cualquier sistema de electrodos en que los reactivos y los productos se encuentran a una

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

presión o actividad de uno. Dichos sistemas de electrodos no pueden construirse en el laboratorio debido a que no hay forma de preparar disoluciones que contengan iones cuya actividad sea exactamente 1. En otras palabras, no se dispone de ninguna teoría que permita calcular la concentración de soluto que debe disolverse para producir una disolución que tenga una actividad exactamente igual a la unidad. A fuerzas iónicas altas, las relaciones Debye Hückel (véase la sección 10B.2), así como otras formas extendidas de la ecuación, son poco satisfactorias para calcular los coeficientes de actividad, y no existe ningún método experimental para determinar los coeficientes de actividad en dichas disoluciones. Así pues, por ejemplo, es imposible calcular la concentración de HCl o de otros ácidos que se necesitaría para preparar una disolución en que $a_{H^+} = 1$, y es imposible también determinar la actividad experimentalmente. A pesar de estas dificultades, los datos obtenidos en disoluciones de fuerza iónica baja se pueden extrapolar para obtener estimados válidos de los potenciales de electrodo estándar definidos teóricamente. El siguiente ejemplo muestra cómo es que dichos potenciales de electrodo hipotéticos pueden determinarse de modo experimental.

EJEMPLO 19.7

D. A. MacInnes[1] encontró que una celda similar a la mostrada en la figura 19.2 tenía un potencial de 0.52053 V. La celda se describe con la siguiente notación:

$$\text{Pt, } H_2(1.00 \text{ atm})|HCl(3.215 \times 10^{-3} \text{ M}), \text{AgCl(saturada)}|Ag$$

Calcule el potencial de electrodo estándar para la semirreacción:

$$AgCl(s) + e^- \ \ Ag(s) + Cl^-$$

Solución

En este ejemplo, el potencial del electrodo derecho es:

$$E_{derecho} = E^0_{AgCl} - 0.0592 \log (\gamma_{Cl^-})(c_{HCl})$$

donde γ_{Cl^-} es el coeficiente de actividad del Cl^-. La segunda semirreacción de celda es:

$$H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2(g)$$

y

$$E_{izquierdo} = E^0_{H^+/H_2} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{p_{H_2}^{1/2}}{(\gamma_{H^+})(c_{HCl})}$$

El potencial de la celda es entonces la diferencia entre estos dos potenciales:

$$\begin{aligned} E_{celda} &= E_{derecho} - E_{izquierdo} \\ &= [E^0_{AgCl} - 0.0592 \log (\gamma_{Cl^-})(c_{HCl})] - \left[E^0_{H^+/H_2} - 0.0592 \log \frac{p_{H_2}^{1/2}}{(\gamma_{H^+})(c_{HCl})}\right] \\ &= E^0_{AgCl} - 0.0592 \log (\gamma_{Cl^-})(c_{HCl}) - 0.000 - 0.0592 \log \frac{(\gamma_{H^+})(c_{HCl})}{p_{H_2}^{1/2}} \end{aligned}$$

(continúa)

[1] D. A. MacInnes, *The Principles of Electrochemistry,*, Nueva York: Reinhold, 1939, p. 187.

Note que se han invertido los términos en la segunda relación logarítmica, ahora se combinan los dos términos logarítmicos para obtener:

$$E_{celda} = 0.52053 = E^0_{AgCl} - 0.0592 \log \frac{(\gamma_{H^+})(\gamma_{Cl^-})(c_{HCl})^2}{p^{1/2}_{H_2}}$$

Los coeficientes de actividad para el H^+ y el Cl^- se pueden calcular a partir de la ecuación 10.5 utilizando una fuerza iónica μ de 3.215×10^{-3}. Los valores de estos coeficientes son 0.945 y 0.939, respectivamente. Si se sustituyen estos valores para los coeficientes de actividad y los datos experimentales en la ecuación anterior y posteriormente se reordena la ecuación, se obtiene:

$$E^0_{AgCl} = 0.52053 + 0.0592 \log \frac{(0.945)(0.939)(3.215 \times 10^{-3})^2}{1.00^{1/2}}$$

$$= 0.2223 \approx 0.222 \text{ V}$$

MacInnes encontró que la media para esta y otras mediciones similares para distintas concentraciones es de 0.222 V.

ARTÍCULO 19.1

Sistemas biológicos redox

Hay muchos sistemas redox que son importantes para la biología y la bioquímica. Los citocromos son un excelente ejemplo de dichos sistemas. Los citocromos son hemoproteínas de hierro en las cuales un anillo de porfirina se coordina a través de sus átomos de nitrógeno con un átomo de hierro. En los citocromos se llevan a cabo reacciones redox de un solo electrón. La función fisiológica de los citocromos es facilitar el transporte de electrones. En la cadena respiratoria, los citocromos son muy importantes en la formación de agua a partir de H_2. Los nucleótidos de piridina reducidos llevan hidrógeno a las flavoproteínas. Las flavoproteínas reducidas son reoxidadas por el Fe^{3+} en el citocromo *b* o *c*. El resultado es la formación de H^+ y el transporte de electrones. La cadena se completa entonces cuando la citocromo oxidasa transfiere electrones al oxígeno. El ion superóxido (O^{2-}) que resulta es inestable y rápidamente se combina con dos iones H^+ para producir H_2O. El esquema se ilustra en la **figura 19A.1**.

La mayoría de los sistemas biológicos redox son dependientes del pH. Se ha vuelto una práctica estándar enlistar los potenciales de electrodo de estos sistemas a pH de 7.0, con el fin de hacer comparaciones de su fuerza oxidante o reductora. Los valores enlistados son potenciales formales típicos a pH de 7.0 y algunas veces se simbolizan como $E^{0\prime}_7$.

Otros sistemas redox importantes en la bioquímica incluyen el sistema NADH/NAD, las flavinas, el sistema piruvato/lactato, el sistema oxalacetato/malato y el sistema quinona/hidroquinona.



Modelo molecular del citocromo *c*.

19C CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO REDOX

Se va a considerar de nuevo el equilibrio que se establece cuando se sumerge una pieza de cobre en una disolución que contiene una disolución diluida de nitrato de plata:

$$Cu(s) + 2Ag^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Ag(s) \qquad (19.4)$$

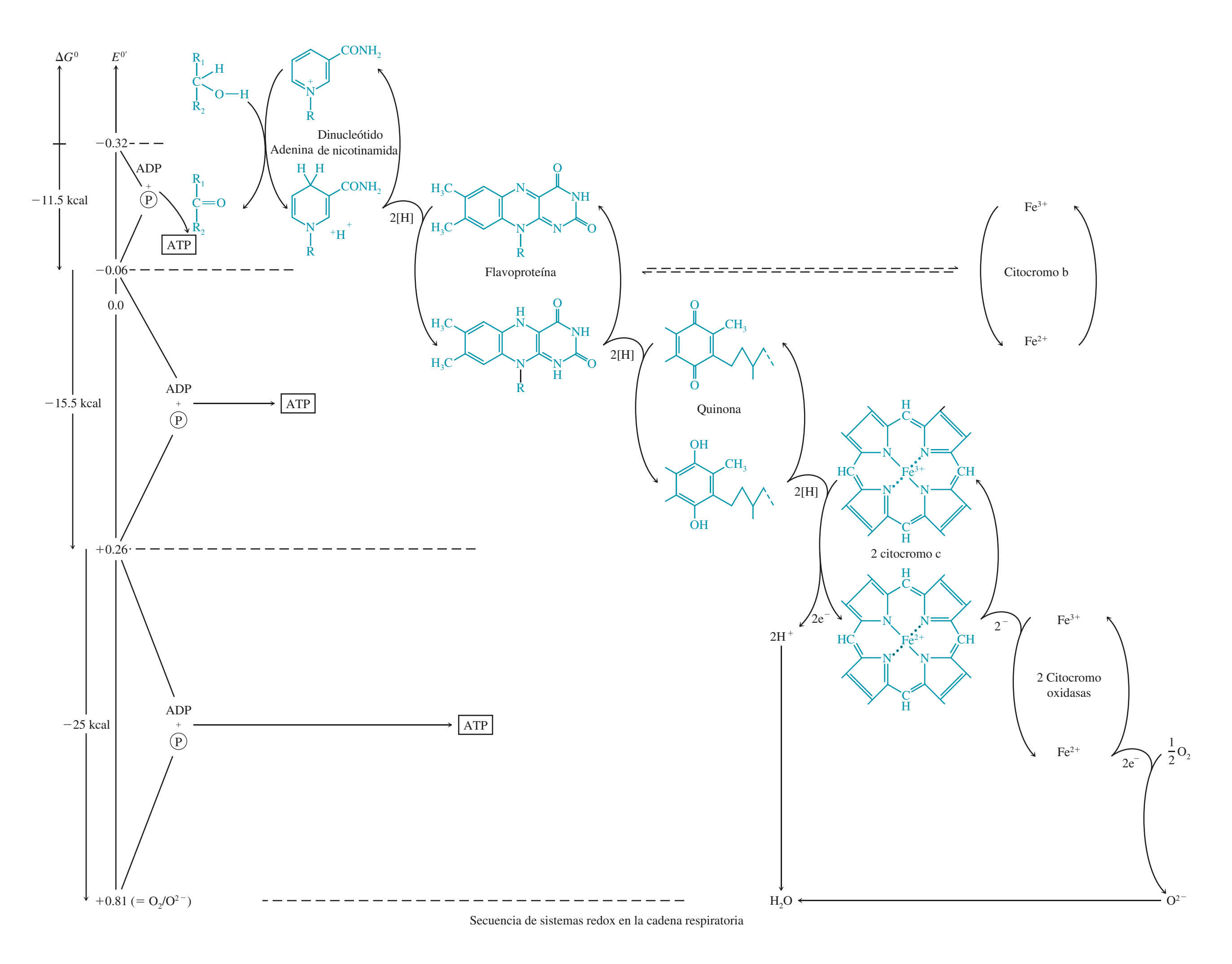


Figura 19A.1 Sistemas redox en la cadena respiratoria. P = ion fosfato. (Obtenida de P. Karlson, *Introduction to Modern Biochemistry*, Nueva York: Academic Press, 1963. Con permiso).

La constante de equilibrio para la reacción es:

$$K_{eq} = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^{+}]^2} \tag{19.5}$$

Como se mostró en el ejemplo 19.1, esta reacción se puede llevar a cabo en una celda galvánica:

$$Cu|Cu^{2+}(x\text{M}) \| Ag^{+}(y\text{M})|Ag$$

Un diagrama de una celda similar a esta se muestra en la figura 18.2*a*. El potencial de esta celda en cualquier instante está dado por la ecuación 19.1:

$$E_{celda} = E_{derecho} - E_{izquierdo} = E_{Ag^{+}/Ag} - E_{Cu^{2+}/Cu}$$

A medida que avanza la reacción, la concentración de iones Cu(II) se incrementa y la concentración de iones Ag(I) disminuye. Estos cambios hacen que el potencial del electrodo de cobre se vuelva más positivo y que el del electrodo de plata se haga menos positivo. Como se muestra en la figura 18.5, el efecto neto de estos cambios es una disminución

continua en el potencial de la celda a medida que se descarga. Por último, las concentraciones de Cu(II) y de Ag(I) alcanzan sus valores de equilibro según lo determina la ecuación 19.5 y la corriente cesa. Bajo estas condiciones, *el potencial de la celda se vuelve cero*. Por lo tanto, *en el equilibrio químico*, se puede escribir:

$$E_{celda} = 0 = E_{derecho} - E_{izquierdo} = E_{Ag} - E_{Cu}$$

o

$$E_{derecho} = E_{izquierdo} = E_{Ag} = E_{Cu} \qquad (19.6)$$

Recuerde que, *cuando los sistemas redox están en equilibrio, los potenciales de electrodo de todos los pares redox que están presentes son idénticos*. Esto generalmente aplica sin importar si las reacciones ocurren directamente en la disolución o indirectamente en una celda galvánica.

Se puede generalizar la ecuación 19.6 al afirmar que, *en el equilibrio, los potenciales de electrodo para todas las semirreacciones en un sistema oxidación/reducción son iguales*. Esta generalización aplica sin importar el número de semirreacciones presentes en el sistema debido a que las interacciones entre ellas deben ocurrir hasta que los potenciales de electrodo sean idénticos. Por ejemplo, si se tienen cuatro sistemas de oxidación/reducción en una disolución, la interacción entre los cuatro se lleva a cabo hasta que los potenciales de los cuatro pares redox son iguales.

Regresando a la reacción mostrada en la ecuación 19.4, se pueden sustituir las expresiones de Nernst para los dos potenciales de electrodo en la ecuación 19.6, con lo que se obtiene:

$$E^0_{Ag} - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{[Ag^+]^2} = E^0_{Cu} - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{[Cu^{2+}]} \qquad (19.7)$$

Note que la ecuación de Nernst se aplica a la semirreacción de plata tal como aparece en la ecuación balanceada (ecuación 19.4):

$$2Ag^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) \qquad E^0 = 0.799\ V$$

Al reordenar la ecuación 19.7 se obtiene:

$$E^0_{Ag} - E^0_{Cu} = \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{[Ag^+]^2} - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

Si se invierte la relación en el segundo término logarítmico, se debe cambiar el signo del término. La inversión produce:

$$E^0_{Ag} - E^0_{Cu} = \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{[Ag^+]^2} + \frac{0.0592}{2}\log\frac{[Cu^{2+}]}{1}$$

Finalmente, al combinar los términos logarítmicos y reordenar, se obtiene:

$$\frac{2(E^0_{Ag} - E^0_{Cu})}{0.0592} = \log\frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} = \log K_{eq} \qquad (19.8)$$

Los términos de concentraciones en la ecuación 19.8 son *concentraciones de equilibrio*, y la relación $[Cu^{2+}]/[Ag^+]^2$ en el término logarítmico es, por lo tanto, *la constante de equilibrio para la reacción.* Note que el término entre paréntesis en la ecuación 19.8 es el potencial estándar de la celda E^0_{celda}, el cual está dado por:

$$E^0_{celda} = E^0_{derecho} = E^0_{izquierdo}$$

También se puede obtener la ecuación 19.8 del cambio de energía libre para la reacción tal como se muestra en la ecuación 18.7. Al rearreglar esta ecuación se obtiene:

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{nFE^0_{celda}}{RT} \qquad (19.9)$$

A 25 °C después de convertir a logaritmos base 10, se puede escribir:

$$\log K_{eq} = \frac{nE^0_{celda}}{0.0592} = \frac{n(E^0_{derecho} - E^0_{izquierdo})}{0.0592}$$

Para la reacción dada en la ecuación 19.4, sustituir E^0_{Ag} por $E^0_{derecho}$ y E^0_{Cu} por $E^0_{izquierdo}$ permite obtener la ecuación 19.8.

EJEMPLO 19.8

Calcule la constante de equilibrio para la reacción mostrada en la ecuación 19.4.

Solución

Al sustituir valores numéricos en la ecuación 19.8, se obtiene:

$$\log K_{eq} = \log\frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} = \frac{2(0.799 - 0.337)}{0.0592} = 15.61$$

$$K_{eq} = \text{antilog } 15.61 = 4.1 \times 10^{15}$$

Al hacer cálculos como los que se muestran en el ejemplo 19.8, se debe seguir la regla para el redondeo de antilogaritmos que se encuentra en la página 117.

EJEMPLO 19.9

Calcule la constante de equilibrio para la reacción:

$$2Fe^{3+} + 3I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_3^-$$

Solución

En el apéndice 5, se puede encontrar que:

$$2Fe^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} \qquad E^0 = 0.771 \text{ V}$$

$$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^- \qquad E^0 = 0.536 \text{ V}$$

Se multiplica la primera semirreacción por 2 de tal manera que el número de moles de Fe^{3+} y de Fe^{2+} sea el mismo que en la ecuación balanceada global. Se escribe la

(continúa)

ecuación de Nernst para el Fe^{3+} basada en la semirreacción para una transferencia de 2 electrones así:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2}$$

y

$$E_{I_3^-/I^-} = E^0_{I_3^-/I^-} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[I^-]^3}{[I_3^-]}$$

En el equilibrio, los potenciales de electrodo son iguales, y:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{I_3^-/I^-}$$

$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2} = E^0_{I_3^-/I^-} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[I^-]^3}{[I_3^-]}$$

La ecuación se reordena a:

$$\frac{2(E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{I_3^-/I^-})}{0.0592} = \log \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2} - \log \frac{[I^-]^3}{[I_3^-]}$$

$$= \log \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2} + \log \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3}$$

$$= \log \frac{[Fe^{2+}]^2[I_3^-]}{[Fe^{3+}]^2[I^-]^3}$$

Note que se ha cambiado el signo del segundo término logarítmico invirtiendo la fracción. Al reordenar de nuevo se obtiene:

$$\log \frac{[Fe^{2+}]^2[I_3^-]}{[Fe^{3+}]^2[I^-]^3} = \frac{2(E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{I_3^-/I^-})}{0.0592}$$

Sin embargo, recuerde que aquí los términos de concentración son *concentraciones de equilibrio*, de modo que:

$$\log K_{eq} = \frac{2(E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{I_3^-/I^-})}{0.0592} = \frac{2(0.771 - 0.536)}{0.0592} = 7.94$$

$$K_{eq} = \text{antilog } 7.94 = 8.7 \times 10^7$$

Se redondea la respuesta a dos cifras significativas debido a que el $\log K_{eq}$ contiene solo dos cifras significativas (las dos a la derecha del punto decimal).

ARTÍCULO 19.2

Expresión general para calcular constantes de equilibrio a partir de potenciales estándar

Para derivar una relación general para calcular constantes de equilibrio con datos de potenciales estándar, se va a considerar una reacción en la que la especie A_{red} reacciona con la especie B_{ox} para producir A_{ox} y B_{red}. Las dos reacciones del electrodo son:

$$A_{ox} + ae^- \rightleftharpoons A_{red}$$

$$B_{ox} + be^- \rightleftharpoons B_{red}$$

Para obtener una ecuación balanceada para la reacción de interés se multiplica la primera ecuación por b y la segunda por a:

$$bA_{ox} + bae^- \rightleftharpoons bA_{red}$$

$$aB_{ox} + bae^- \rightleftharpoons aB_{red}$$

Entonces se resta la primera ecuación a la segunda para obtener una ecuación balanceada para la reacción redox:

$$bA_{red} + aB_{ox} \rightleftharpoons bA_{ox} + aB_{red}$$

Cuando este sistema está en equilibrio, los dos potenciales de electrodo E_A y E_B son iguales, esto es:

$$E_A = E_B$$

Al sustituir la expresión de Nernst para cada par en esta ecuación, se encuentra que *en el equilibrio*:

$$E_A^0 - \frac{0.0592}{ab} \log \frac{[A_{red}]^b}{[A_{ox}]^b} = E_B^0 - \frac{0.0592}{ab} \log \frac{[B_{red}]^a}{[B_{ox}]^a}$$

al reordenar, se obtiene:

$$E_B^0 - E_A^0 = \frac{0.0592}{ab} \log \frac{[A_{ox}]^b[B_{red}]^a}{[A_{red}]^b[B_{ox}]^a} = \frac{0.0592}{ab} \log K_{eq}$$

Finalmente, entonces:

$$\log K_{eq} = \frac{ab(E_B^0 - E_A^0)}{0.0592} \quad (19.10)$$

Note que el producto ab es el número total de electrones ganado en la reducción (y perdido en la oxidación) representado por la ecuación redox balanceada. Por lo tanto, si $a = b$, no es necesario multiplicar las semirreacciones por a y b. Si $a = b = n$, la constante de equilibrio se determina a partir de:

$$\log K_{eq} = \frac{n(E_B^0 - E_A^0)}{0.0592}$$

EJEMPLO 19.10

Calcule la constante de equilibrio para la reacción:

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons 5MnO_2(s) + 4H^+$$

Solución

En el apéndice 5, se observa que:

$$2MnO_4^- + 8H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2MnO_2(s) + 4H_2O \qquad E^0 = +1.695 \text{ V}$$

$$3MnO_2(s) + 12H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 3Mn^{2+} + 6H_2O \qquad E^0 = +1.23 \text{ V}$$

De nuevo, se multiplican ambas ecuaciones por números enteros con el fin de que los números de electrones sean iguales. Cuando este sistema está en equilibrio:

$$E^0_{MnO_4^-/MnO_2} = E^0_{MnO_2/Mn^{2+}}$$

$$1.695 - \frac{0.0592}{6}\log\frac{1}{[MnO_4^-]^2[H^+]^8} = 1.23 - \frac{0.0592}{6}\log\frac{[Mn^{2+}]^3}{[H^+]^{12}}$$

Al invertir el término logarítmico a la derecha y reordenar, se obtiene:

$$\frac{6(1.695 - 1.23)}{0.0592} = \log\frac{1}{[MnO_4^-]^2[H^+]^8} + \log\frac{[H^+]^{12}}{[Mn^{2+}]^3}$$

Al sumar ambos términos se obtiene:

$$\frac{6(1.695 - 1.23)}{0.0592} = \log\frac{[H^+]^{12}}{[MnO_4^-]^2[Mn^{2+}]^3[H^+]^8}$$

$$47.1 = \log\frac{[H^+]^4}{[MnO_4^-]^2[Mn^{2+}]^3} = \log K_{eq}$$

$$K_{eq} = \text{antilog } 47.1 = 1 \times 10^{47}$$

Note que el resultado final tiene una sola cifra significativa.



Resumen de hoja de cálculo En el segundo ejercicio del capítulo 10 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, se calculan potenciales de celdas y constantes de equilibrio. Se desarrolla una hoja de cálculo para reacciones simples con el fin de calcular potenciales de celda completos y constantes de equilibrio. La hoja de cálculo determina $E_{izquierdo}$, $E_{derecho}$, E_{celda}, E^0_{celda}, $\log K_{eq}$ y K_{eq}.

19D CONSTRUCCIÓN DE CURVAS DE VALORACIÓN REDOX

Dado que la mayoría de los indicadores redox responde a cambios en el potencial de electrodo, el eje vertical en una curva de valoración de oxidación/reducción es generalmente un potencial de electrodo en lugar de los logaritmos de la función p que se utilizaron en las curvas de valoración por neutralización y para la formación de complejos. En el capítulo 18 se estudió que hay una relación logarítmica entre el potencial de electrodo y

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

la concentración del analito o titulante. Dada esta relación, las curvas de valoración redox son similares en apariencia a aquellas para otros tipos de valoraciones en las que se grafica la función p como ordenada.

19D.1 Potenciales de electrodo durante las valoraciones redox

Considere la valoración redox de hierro(II) con una disolución estándar de cerio(IV). Esta reacción es ampliamente utilizada para la determinación de hierro en muestras de diferentes tipos. La reacción de valoración es:

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

Esta reacción es rápida y reversible de tal manera que el sistema se encuentra en equilibrio en todo momento durante la valoración. En consecuencia, los potenciales de electrodo para las dos semirreacciones son siempre idénticos (ecuación 19.6), esto es:

> Recuerde que, cuando los sistemas redox están en equilibrio, *los potenciales de electrodo de todas las semirreacciones son idénticos*. Esto último generalmente aplica sin importar si las reacciones se llevan a cabo de forma directa en disolución o de forma indirecta en una celda galvánica.

$$E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{sistema}$$

donde se ha introducido el término $E_{sistema}$ para definir **el potencial del sistema.** Si se añade un indicador redox a esta disolución, la relación entre las concentraciones de sus formas oxidadas y reducidas se debe ajustar de tal manera que el potencial de electrodo para el indicador, E_{In}, sea también igual al potencial del sistema. Por lo tanto, al utilizar la ecuación 19.6, se puede escribir:

$$E_{In} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{sistema}$$

Entonces se puede calcular el potencial de electrodo de un sistema de datos de potenciales estándar. Por lo tanto, para la reacción que se está considerando, la mezcla de valoración se trata como si fuera parte de la celda hipotética:

$$\text{EEH}\|Ce^{4+}, Ce^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}|Pt$$

donde EEH simboliza el electrodo estándar de hidrógeno. El potencial del electrodo de platino con respecto al electrodo estándar de hidrógeno se determina por las tendencias del hierro(III) y del cerio(IV) a aceptar electrones, esto es, por las tendencias que tienen las siguientes semirreacciones a ocurrir:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$$

En el equilibrio, las relaciones de concentración de las formas oxidada y reducida de las dos especies son tales que sus atracciones por los electrones (y, por lo tanto, sus potenciales de electrodo) son idénticas. Note que estas relaciones de concentración varían de manera continua a lo largo de la valoración, de la misma manera en que debe cambiar $E_{sistema}$. Los puntos finales se determinan a partir de la variación característica en $E_{sistema}$ que ocurre a lo largo de la valoración.

> La mayoría de los puntos finales en las valoraciones de oxidación/reducción se basa en los cambios rápidos que ocurren en $E_{sistema}$ en el punto de equivalencia química o cerca de él.

> Antes del punto de equivalencia, los cálculos de $E_{sistema}$ son más fáciles de hacer utilizando la ecuación de Nernst para el analito. Después del punto de equivalencia, se utiliza la ecuación de Nernst para el titulante.

Dado a que $E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{sistema}$, los datos para la curva de valoración se pueden obtener al aplicar la ecuación de Nernst ya *sea* a la semirreacción de cerio(IV) *o* a la semirreacción de hierro(III). Sin embargo, resulta que una u otra será más conveniente, dependiendo de la etapa de la valoración. Antes del punto de equivalencia, las concentraciones analíticas de Fe(II), Fe(III) y Ce(III) están disponibles de inmediato a partir de los datos volumétricos y la estequiometría de la reacción, mientras que la pequeña cantidad

de Ce(IV) solo se puede obtener por medio de cálculos basados en la constante de equilibrio. Después del punto de equivalencia, predomina una situación diferente. En esta región, se pueden evaluar las concentraciones de Ce(III), Ce(IV) y Fe(III) directamente de los datos volumétricos, mientras que la concentración de Fe(II) es pequeña y más difícil de calcular. En esta región, por lo tanto, se hace más conveniente utilizar la ecuación de Nernst para el par de cerio. En el punto de equivalencia, también se puede evaluar la concentración de Fe(III) y de Ce(III) a partir de la estequiometría, pero las concentraciones tanto de Fe(II) como de Ce(IV) necesariamente serán muy bajas. En la siguiente sección se presenta un método para calcular el potencial en el punto de equivalencia.

Potenciales en el punto de equivalencia

En el punto de equivalencia, la concentración de cerio(IV) y de hierro(II) son diminutas y no se pueden obtener a partir de la estequiometría de la reacción. Afortunadamente, los potenciales en el punto de equivalencia se pueden obtener fácilmente teniendo en cuenta el hecho de que las dos especies de reactivos y las dos de productos tienen proporciones conocidas de concentración en la equivalencia química.

En el punto de equivalencia en la valoración de hierro(II) con cerio(IV), el potencial del sistema está dado tanto por:

$$E_{eq} = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

como por:

$$E_{eq} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

Al sumar estas dos expresiones, se obtiene:

El cociente de concentración, $\frac{[Ce^{3+}]Fe^{2+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{3+}]}$, en la ecuación 19.11 *no* es la relación común de concentraciones de reactivos y productos que aparece en las expresiones de la constante de equilibrio.

$$2E_{eq} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}][Fe^{2+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{3+}]} \tag{19.11}$$

La definición del punto de equivalencia, requiere que:

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$$
$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$$

Al sustituir estas igualdades en la ecuación 19.11 el coeficiente de concentración se hace igual a la unidad y el término logarítmico se vuelve cero:

$$2E_{eq} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{\cancel{[Ce^{3+}]}\cancel{[Ce^{4+}]}}{\cancel{[Ce^{4+}]}\cancel{[Ce^{3+}]}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}$$

$$E_{eq} = \frac{E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{2} \tag{19.12}$$

El ejemplo 19.11 ilustra cómo se pueden calcular los potenciales en el punto de equivalencia para una reacción más compleja.

EJEMPLO 19.11

Derive una expresión para el potencial en el punto de equivalencia de la valoración de U^{4+} 0.0500 M con Ce^{4+} 0.1000 M. Asuma que ambas disoluciones tienen H_2SO_4 1.0 M.

$$U^{4+} + 2Ce^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{\ 2+} + 2Ce^{3+} + 4H^+$$

Solución

En el apéndice 5, se observa que:

$$UO_2^{\ 2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O \qquad E^0 = 0.334 \text{ V}$$

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^{0'} = 1.44 \text{ V}$$

Ahora, se utiliza el potencial formal para el Ce^{4+} en H_2SO_4 1.0 M.

Se procede igual que en el cálculo del punto de equivalencia para el cerio(IV)/hierro(III) y se escribe:

$$E_{eq} = E^0_{UO_2^{\ 2+}/U^{4+}} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{\ 2+}][H^+]^4}$$

$$E_{eq} = E^{0'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Con el fin de combinar los términos logarítmicos, se debe multiplicar primero la ecuación por 2 para obtener:

$$2E_{eq} = 2E^0_{UO_2^{\ 2+}/U^{4+}} - 0.0592 \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{\ 2+}][H^+]^4}$$

Al sumar esta ecuación a la ecuación anterior, se obtiene:

$$3E_{eq} = 2E^0_{UO_2^{\ 2+}/U^{4+}} + E^{0'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - 0.0592 \log \frac{[U^{4+}][Ce^{3+}]}{[UO_2^{\ 2+}][Ce^{4+}][H^+]^4}$$

Pero, en la equivalencia:

$$[U^{4+}] = [Ce^{4+}]/2$$

y

$$[UO_2^{\ 2+}] = [Ce^{3+}]/2$$

Al sustituir estas ecuaciones y reordenarlas se obtiene:

$$E_{eq} = \frac{2E^0_{UO_2^{\ 2+}/U^{4+}} + E^{0'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{3} - \frac{0.0592}{3} \log \frac{2\cancel{[Ce^{4+}]}\cancel{[Ce^{3+}]}}{2\cancel{[Ce^{3+}]}\cancel{[Ce^{4+}]}[H^+]^4}$$

$$= \frac{2E^0_{UO_2^{\ 2+}/U^{4+}} + E^{0'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{3} - \frac{0.0592}{3} \log \frac{1}{[H^+]^4}$$

Se puede observar que, en esta valoración, el potencial en el punto de equivalencia es dependiente de pH.

19D.2 La curva de valoración

Se va a considerar la valoración de 50.00 mL de Fe^{2+} 0.0500 M con Ce^{4+} 0.1000 M en un medio que tiene H_2SO_4 1.0 M en todo momento. Los datos de potencial formal para ambos procesos de semicelda están disponibles en el apéndice 5 y son los que se utilizan para estos cálculos, por lo tanto:

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^{0'} = 1.44 \text{ V } (H_2SO_4 \text{ 1 M})$$

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2} \qquad E^{0'} = 0.68 \text{ V } (H_2SO_4 \text{ 1 M})$$

Potencial inicial

La disolución no contiene especies de cerio antes de añadir el titulante, es más probable que haya una pequeña cantidad desconocida de Fe^{3+} presente debido a la oxidación aerobia del Fe^{2+}. En cualquier caso, no se tiene información suficiente para calcular un potencial inicial.

Potencial después de añadir 5.00 mL de cerio(IV)

Recuerde, la ecuación para esta reacción es:

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

Cuando se añade un oxidante, se forman Ce^{3+} y Fe^{3+}, y la disolución contiene concentraciones apreciables y fácilmente calculables de los tres participantes, mientras que la concentración del cuarto, Ce^{4+}, es insignificantemente pequeña. Por lo tanto, es más conveniente utilizar las concentraciones de las dos especies de hierro para calcular el potencial de electrodo del sistema.

La concentración de equilibrio de Fe(III) es igual a su concentración analítica molar menos la concentración molar de equilibrio del Ce(IV) que no reaccionó:

$$[Fe^{3+}] = \frac{5.00 \text{ mL} \times 0.1000 \text{ M}}{50.00 \text{ mL} + 5.00 \text{ mL}} - [Ce^{4+}] = \frac{0.500 \text{ mmol}}{55.00 \text{ mL}} - [Ce^{4+}]$$

$$= \left(\frac{0.500}{55.00}\right) \text{M} - [Ce^{4+}]$$

De manera similar, la concentración de Fe^{2+} está dada por su concentración analítica molar más la concentración molar de equilibrio del $[Ce^{4+}]$ que no reaccionó:

$$[Fe^{2+}] = \frac{50.00 \text{ mL} \times 0.0500 \text{ M} - 5.00 \text{ mL} \times 0.1000 \text{ M}}{55.00 \text{ mL}} + [Ce^{4+}]$$

$$= \left(\frac{2.00}{55.00}\right) \text{M} + [Ce^{4+}]$$

Estrictamente hablando, las concentraciones de Fe^{2+} y Fe^{3+} deben ser corregidas para la concentración de Ce^{4+} que no reacciona. Esta corrección aumentaría $[Fe^{2+}]$ y disminuiría $[Fe^{3+}]$. La cantidad de Ce^{4+} que no reacciona es generalmente tan pequeña que se puede ignorar la corrección en ambos casos.

Generalmente, las reacciones redox que se utilizan en volumetría son lo suficientemente completas de tal manera que la concentración de equilibrio de una de las especies (en este caso $[Ce^{4+}]$) es mínima en relación con las otras especies presentes en la disolución. Por lo tanto, las dos ecuaciones anteriores se pueden simplificar a:

$$[Fe^{3+}] = \frac{0.500}{55.00} \text{M} \qquad \text{y} \qquad [Fe^{2+}] = \frac{2.00}{55.00} \text{M}$$

Al sustituir $[Fe^{2+}]$ y $[Fe^{3+}]$ en la ecuación de Nernst se obtiene:

$$E_{\text{sistema}} = +0.68 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{2.00 / \cancel{55.00}}{0.50 / \cancel{55.00}} = 0.64 \text{ V}$$

TABLA 19.2

Potenciales de electrodo medidos en función del EEH en valoraciones con Ce^{4+} 0.100 M

Volumen de reactivo, mL	Potencial, V, *vs.* EEH*		
	50.00 mL de Fe^{2+} 0.0500 M		**50.00 mL de U^{4+} 0.02500 M**
5.00	0.64		0.316
15.00	0.69		0.339
20.00	0.72		0.352
24.00	0.76		0.375
24.90	0.82		0.405
25.00	**1.06**	**← Punto de equivalencia →**	**0.703**
25.10	1.30		1.30
26.10	1.36		1.36
30.00	1.40		1.40

*La concentración de H_2SO_4 es tal que $[H^+] = 1.0$ a lo largo de toda la valoración.

Note que los volúmenes en el numerador y el denominador se cancelan, indicando que el potencial es independiente de la dilución. Esta independencia persiste hasta que la disolución se hace tan diluida que las dos suposiciones hechas en los cálculos se hacen inválidas.

Vale la pena enfatizar de nuevo que el uso de la ecuación de Nernst para el sistema Ce(IV)/Ce(III) produciría el mismo valor para $E_{sistema}$, pero su utilización también requeriría que se calculara $[Ce^{4+}]$ con la constante de equilibrio de la reacción.

Los potenciales adicionales necesarios para definir la curva de valoración antes del punto de equivalencia se pueden obtener de manera similar. Dichos datos están incluidos en la **tabla 19.2**. Puede ser útil confirmar algunos de estos valores.

Potencial en el punto de equivalencia

Al sustituir los dos potenciales formales en la ecuación 19.12 se obtiene:

$$E_{eq} = \frac{E^{0'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + E^{0'}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}}{2} = \frac{1.44 + 0.68}{2} = 1.06 \text{ V}$$

Potencial después de añadir 25.10 mL de cerio(IV)

Las concentraciones molares de Ce(III), Ce(IV) y Fe(III) se calculan fácilmente en este punto, pero la concentración molar del Fe(II), no. Por lo tanto, los cálculos de $E_{sistema}$ basados en la semirreacción de cerio son más convenientes. Las concentraciones de los dos iones cerio son:

$$[Ce^{3+}] = \frac{25.00 \times 0.1000}{75.10} - [Fe^{2+}] \approx \frac{2.500}{75.10} \text{ M}$$

$$[Ce^{4+}] = \frac{25.10 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.0500}{75.10} + [Fe^{2+}] \approx \frac{0.010}{75.10} \text{ M}$$

En las ecuaciones para las especies iónicas de cerio, se asume que la concentración de hierro(II) es insignificante con respecto a las concentraciones analíticas. Al sustituir en la ecuación de Nernst para el par de cerio se obtiene:

$$E = +1.44 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = +1.44 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{2.500/\cancel{75.10}}{0.010/\cancel{75.10}}$$

$$= +1.30 \text{ V}$$

En comparación con las otras curvas de valoración que se han presentado hasta ahora, las curvas de oxidación/reducción son *independientes* de la concentración de reactivo excepto en disoluciones muy diluidas.

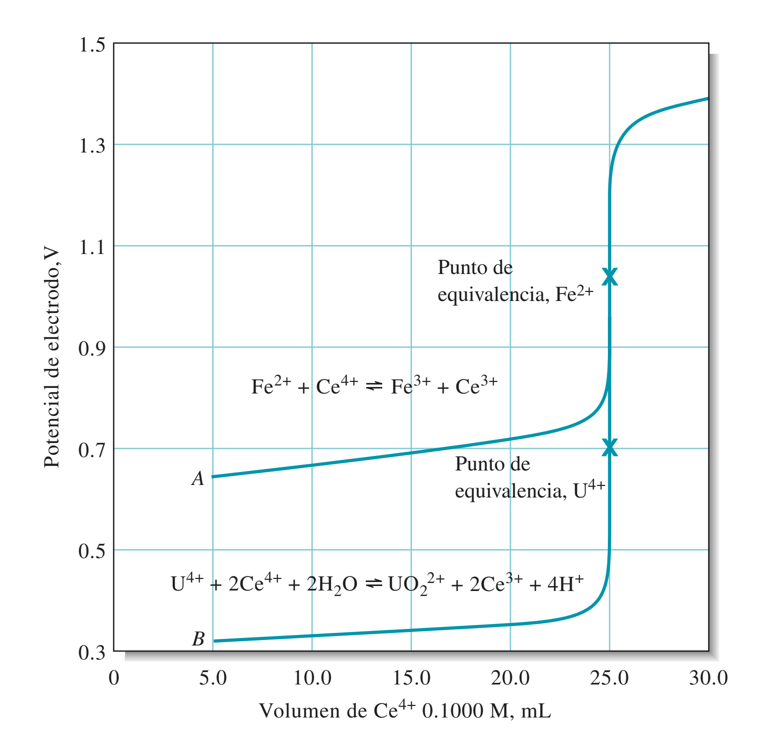


Figura 19.3 Curvas de valoración para la valoración con Ce^{4+} 0.1000 M. *A*: Valoración de 50.0 mL de Fe^{2+} 0.05000 M. *B*: Valoración de 50.0 mL de U^{4+} 0.02500 M.

Los potenciales de postequivalencia adicionales en la tabla 19.2 se calcularon de manera similar.

La curva de valoración para hierro(II) con cerio(IV) aparece como *A* en la **figura 19.3**. Esta gráfica se asemeja bastante a las curvas de valoración por neutralización, precipitación y por complejometría, con el punto de equivalencia indicado por un rápido cambio en la variable en el eje vertical. Una valoración que involucra hierro(II) 0.00500 M y cerio(IV) 0.01000 M produce una curva que, para fines prácticos, es idéntica a la que se calculó previamente dado que el potencial de electrodo del sistema es independiente de la dilución. Una hoja de cálculo para calcular $E_{sistema}$ en función del volumen de Ce(IV) añadido se muestra en la **figura 19.4**.

¿Por qué es imposible calcular el potencial del sistema antes de añadir el titulante?

Los datos en la tercera columna de la tabla 19.2 se grafican como curva *B* en la figura 19.3 para comparar ambas valoraciones. Las dos curvas son idénticas para volúmenes mayores a 25.10 mL debido a que las concentraciones de las dos especies de cerio son idénticas en esta región. También es interesante que la curva para hierro(II) sea simétrica alrededor del punto de equivalencia pero que la curva para el uranio(IV) no lo sea. En general, las curvas de valoración redox son simétricas cuando el analito y el titulante reaccionan en una relación molar 1:1.

Las curvas de valoración redox son simétricas cuando los reactivos se combinan en una relación 1:1. De otra forma, son asimétricas.

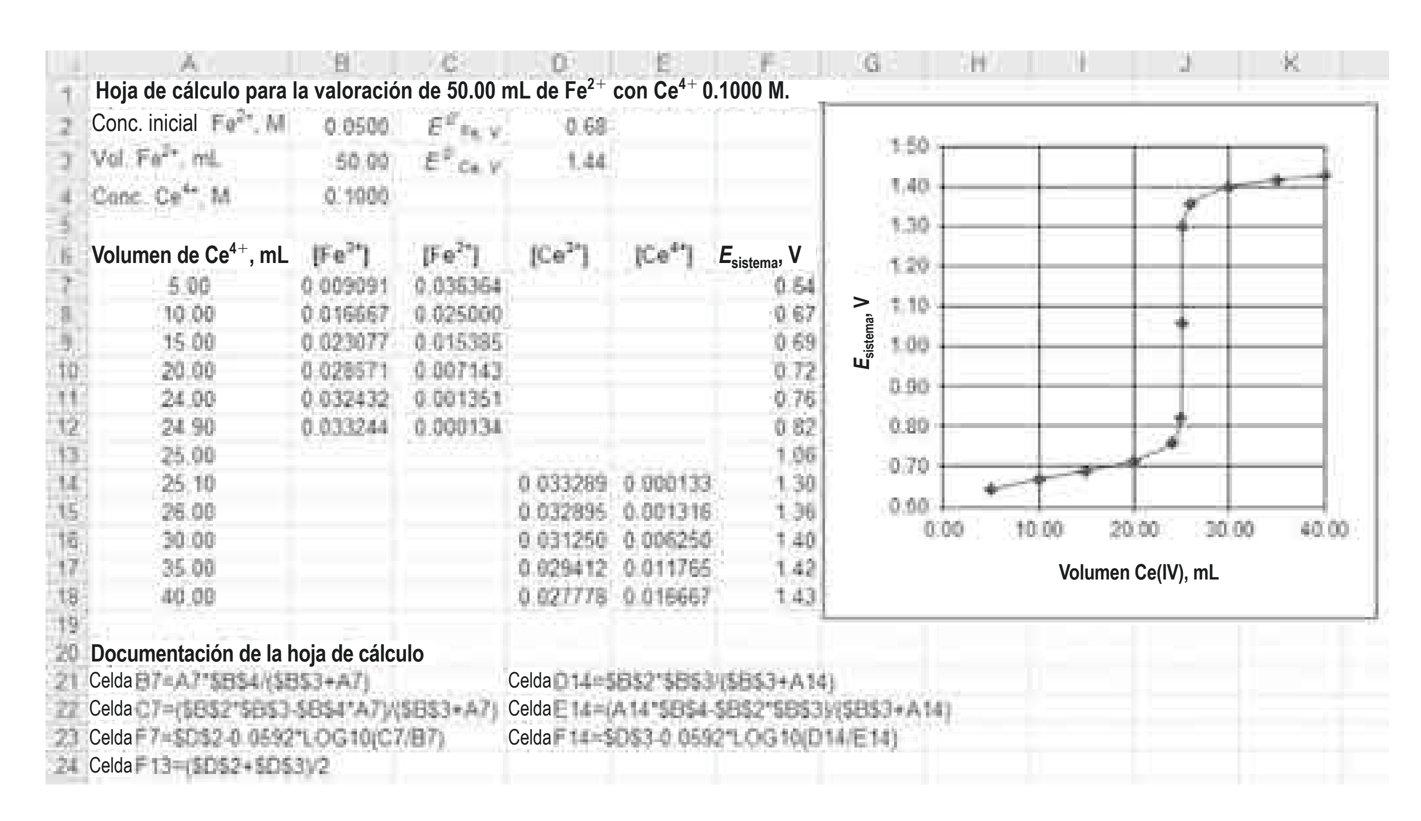
EJEMPLO 19.2

Calcule los datos necesarios para construir una curva de valoración para la reacción de 50.00 mL de U^{4+} 0.02500 M con Ce^{4+} 0.1000 M. La disolución tiene H_2SO_4 1.0 M a lo largo de toda la valoración (para simplificar, asuma que $[H^+]$ para esta disolución es también de aproximadamente 1.0 M).

Solución

La reacción analítica es:

$$U^{4+} + 2Ce^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 2Ce^{3+} + 4H^+$$



Hoja de cálculo para la valoración de 50.00 mL de Fe^{2+} con Ce^{4+} 0.1000 M.

Conc. inicial Fe^{2+}, M	0.0500	E^0_{Fe}, V	0.68
Vol. Fe^{2+}, mL	50.00	E^0_{Ce}, V	1.44
Conc. Ce^{4+}, M	0.1000		

Volumen de Ce^{4+}, mL	$[Fe^{3+}]$	$[Fe^{2+}]$	$[Ce^{3+}]$	$[Ce^{4+}]$	$E_{sistema}$, V
5.00	0.009091	0.036364			0.64
10.00	0.016667	0.025000			0.67
15.00	0.023077	0.015385			0.69
20.00	0.028571	0.007143			0.72
24.00	0.032432	0.001351			0.76
24.90	0.033244	0.000134			0.82
25.00					1.06
25.10			0.033289	0.000133	1.30
26.00			0.032895	0.001316	1.36
30.00			0.031250	0.006250	1.40
35.00			0.029412	0.011765	1.42
40.00			0.027778	0.016667	1.43

Documentación de la hoja de cálculo

Celda B7=A7*$B$4/($B$3+A7)
Celda C7=($B$2*$B$3-$B$4*A7)/($B$3+A7)
Celda F7=$D$2-0.0592*LOG10(C7/B7)
Celda F13=($D$2+$D$3)/2
Celda D14=$B$2*$B$3/($B$3+A14)
Celda E14=(A14*$B$4-$B$2*$B$3)/($B$3+A14)
Celda F14=$D$3-0.0592*LOG10(D14/E14)

Figura 19.4 Hoja de cálculo y gráfico para la valoración de 50.00 mL de Fe^{2+} 0.0500 M con Ce^{4+} 0.1000 M. Antes del punto de equivalencia, el potencial del sistema se calcula a partir de las concentraciones de Fe^{3+} y Fe^{2+}. Después del punto de equivalencia, las concentraciones de Ce^{4+} y de Ce^{3+} se utilizan en la ecuación de Nernst. La concentración de Fe^{3+} en la celda B7 se calcula a partir del número de milimoles de Ce^{4+} añadidos, divididos entre el volumen total de disolución. La fórmula utilizada para el primer volumen se muestra en la celda de documentación A21. En la celda C7, $[Fe^{2+}]$ se calcula como el número inicial de milimoles de Fe^{2+} presentes menos el número de milimoles de Fe^{3+} formados y se divide entre el volumen total de disolución. La celda de documentación A22 da una fórmula para el volumen de 5.00 mL. El potencial del sistema antes del punto de equivalencia se calcula en las celdas F7:F12 utilizando la ecuación de Nernst, expresada para el primer volumen por la fórmula mostrada en la celda de documentación A23. En la celda F13, el potencial en el punto de equivalencia se encuentra a partir del promedio de los dos potenciales formales, como se muestra en la celda de documentación A24. Después del punto de equivalencia, la concentración de Ce(III) (celda D14) se encuentra a partir del número de milimoles de Fe^{2+} presentes inicialmente divididos entre el volumen total de la disolución, como se muestra para el volumen de 25.10 mL con la fórmula en la celda de documentación D21. La concentración de Ce(IV) (E14) se encuentra a partir del número total de milimoles de Ce(IV) añadidos menos el número de milimoles de Fe^{2+} presentes inicialmente dividido entre el volumen total de disolución, tal como se muestra en la celda de documentación D22. El potencial del sistema en la celda F14 se encuentra a partir de la ecuación de Nernst, como se muestra en la celda de documentación D23. El gráfico es la curva de valoración resultante.

Y, en el apéndice 5, se observa que:

$$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O \qquad E^0 = 0.334\ V$$

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^{0'} = 1.44\ V$$

Potencial después de añadir 5.00 mL de Ce^{4+}

$$\text{cantidad original } U^{4+} = 50.00\ \cancel{\text{mL } U^{4+}} \times 0.02500\ \frac{\text{mmol } U^{4+}}{\cancel{\text{mL } U^{4+}}}$$

$$= 1.250\ \text{mmol } U^{4+}$$

(*continúa*)

$$\text{cantidad de } Ce^{4+} \text{ añadida} = 5.00 \text{ ml } Ce^{4+} \times 0.1000 \frac{\text{mmol } Ce^{4+}}{\text{mL } Ce^{4+}}$$

$$= 0.5000 \text{ mmol } Ce^{4+}$$

$$\text{cantidad de } U^{4+} \text{ restante} = 1.250 \text{ mmol } U^{4+} - 0.2500 \text{ mmol } UO_2^{2+}$$

$$\times \frac{1 \text{ mmol } U^{4+}}{1 \text{ mmol } UO_2^{2+}}$$

$$= 1.000 \text{ mmol } U^{4+}$$

$$\text{volumen total de disolución} = (50.00 + 5.00)\text{mL} = 55.00 \text{ mL}$$

$$\text{cantidad de } U^{4+} \text{ restante} = \frac{1.000 \text{ mmol } U^{4+}}{55.00 \text{ mL}}$$

$$\text{concentración de } UO_2^{2+} \text{ formado} = \frac{0.5000 \text{ mmol } Ce^{4+} \times \dfrac{1 \text{ mmol } UO_2^{2+}}{2 \text{ mmol } Ce^{4+}}}{55.00 \text{ mL}}$$

$$= \frac{0.2500 \text{ mmol } UO_2^{2+}}{55.00 \text{ mL}}$$

Al aplicar la ecuación de Nernst para el UO_2^{2+}, se obtiene:

$$E = 0.334 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4}$$

$$= 0.334 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}](1.00)^4}$$

Al sustituir las concentraciones de las dos especies de uranio se obtiene:

$$E = 0.334 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1.000 \text{ mmol } U^{4+}/55.00 \text{ mL}}{0.2500 \text{ mmol } UO_2^{2+}/55.00 \text{ mL}}$$

$$= 0.316 \text{ V}$$

Los otros datos del punto de preequivalencia, calculados de la misma manera, se muestran en la tercera columna de la tabla 19.2.

Potencial en el punto de equivalencia

Siguiendo el procedimiento mostrado en el ejemplo 19.11, se obtiene:

$$E_{eq} = \frac{(2E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} + E^{0'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}})}{3} - \frac{0.0592}{3} \log \frac{1}{[H^+]^4}$$

Al sustituir, se obtiene:

$$E_{eq} = \frac{2 \times 0.334 + 1.44}{3} - \frac{0.0592}{3} \log \frac{1}{(1.00)^4}$$

$$= \frac{2 \times 0.334 + 1.44}{3} = 0.703 \text{ V}$$

Potencial después de añadir 25.10 mL de Ce^{4+}

$$\text{volumen total de disolución} = 75.10 \text{ mL}$$

$$\text{cantidad original de } U^{4+} = 50.00 \cancel{\text{mL } U^{4+}} \times 0.02500 \frac{\text{mmol } U^{4+}}{\cancel{\text{mL } U^{4+}}}$$

$$= 1.250 \text{ mmol } U^{4+}$$

$$\text{Cantidad } Ce^{4+} \text{ añadida} = 25.10 \cancel{\text{mL } Ce^{4+}} \times 0.1000 \frac{\text{mmol } Ce^{4+}}{\cancel{\text{mL } Ce^{4+}}}$$

$$= 2.510 \text{ mmol } Ce^{4+}$$

$$\text{concentración de } Ce^{3+} \text{ formada} = \frac{1.250 \cancel{\text{mmol } U^{4+}} \times \dfrac{2 \text{ mmol } Ce^{3+}}{\cancel{\text{mmol } U^{4+}}}}{75.10 \text{ mL}}$$

concentración de Ce^{4+} restante

$$= \frac{2.510 \text{ mmol } Ce^{4+} - 2.500 \cancel{\text{mmol } Ce^{3+}} \times \dfrac{1 \text{ mmol } Ce^{4+}}{\cancel{\text{mmol } Ce^{3+}}}}{75.10 \text{ mL}}$$

Al sustituir en la expresión para el potencial formal, se obtiene:

$$E = 1.44 - 0.0592 \log \frac{2.500/\cancel{75.10}}{0.010/\cancel{75.10}} = 1.30 \text{ V}$$

La tabla 19.2 contiene otros datos del punto de postequivalencia obtenidos de esta misma manera.

ARTÍCULO 19.3

Método de la ecuación maestra inversa para curvas de valoración redox

Valores α para especies redox

Los valores α que se utilizaron para el equilibro ácido/base y para el equilibrio de formación de complejos también son útiles para estudiar el equilibrio redox. Para calcular los valores α redox, se debe resolver la ecuación de Nernst para la relación entre la concentración de especies reducidas y especies oxidadas. Después de esto se utiliza un método similar al de Levie.[2] Ya que:

$$E = E^0 - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{[R]}{[O]}$$

(continúa)

[2]R. de Levie. *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, *323*, 347-55. DOI:10.1016/0022-0728(92)80022-V.

se puede escribir:

$$\frac{[R]}{[O]} = 10^{-\frac{nF(E-E^0)}{2.303RT}} = 10^{-nf(E-E^0)}$$

Donde, a 25 °C:

$$f = \frac{F}{2.303RT} = \frac{1}{0.0592}$$

Ahora, se pueden encontrar las fracciones α del total [R] + [O] como sigue:

$$\alpha_R = \frac{[R]}{[R] + [O]} = \frac{[R]/[O]}{[R]/[O] + 1} = \frac{10^{-nf(E-E^0)}}{10^{-nf(E-E^0)} + 1}$$

Como ejercicio, puede demostrar que:

$$\alpha_R = \frac{1}{10^{-nf(E^0-E)} + 1}$$

y que:

$$\alpha_O = 1 - \alpha_R = \frac{1}{10^{-nf(E-E^0)} + 1}$$

Más aún, se pueden reordenar las ecuaciones como se muestra a continuación:

$$\alpha_R = \frac{10^{-nfE}}{10^{-nfE} + 10^{-nfE^0}} \qquad \alpha_O = \frac{10^{-nfE^0}}{10^{-nfE} + 10^{-nfE^0}}$$

Se expresan los valores α de esta manera para que estén en una forma similar a los valores α para un ácido monoprótico débil presentado en el capítulo 14.

$$\alpha_0 = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a} \qquad \alpha_1 = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a}$$

O de manera alternativa:

$$\alpha_0 = \frac{10^{-pH}}{10^{-pH} + 10^{-pK_a}} \qquad \alpha_1 = \frac{10^{-pK_a}}{10^{-pH} + 10^{-pK_a}}$$

Note las formas tan parecidas de los valores α para las especies redox y para un ácido monoprótico débil. El término 10^{-nfE} en la expresión redox es análogo a 10^{-pH} en el caso ácido/base, y el término 10^{-nfE^0} es análogo a 10^{-pKa}. Estas analogías se harán más aparentes en el momento de graficar α_O y α_R en función de E de la misma manera en la que se grafican α_0 y α_1 en función del pH. Es importante reconocer que se obtienen estas expresiones relativamente directas de los valores alfa redox solo para las semirreacciones redox que tienen estequiometría 1:1. Para otras estequiometrías, las cuales no se van a tratar en este artículo, las expresiones se vuelven mucho más complejas. Para casos simples, estas ecuaciones proporcionan una manera sencilla para visualizar la química redox y para calcular los datos para las curvas de valoración redox. Si se tienen datos de potencial formal en un medio de fuerza iónica constante, se pueden utilizar los valores $E^{0'}$ en lugar de los valores E^0 en las expresiones α.

Ahora, se va a examinar la dependencia de los valores α redox en el potencial E de manera gráfica. Se va a determinar esta dependencia para los pares Fe^{3+}/Fe^{2+} y Ce^{4+}/Ce^{3+} en H_2SO_4 1 M, donde los potenciales formales son conocidos. Para estos dos pares, las expresiones α están dadas por:

$$\alpha_{Fe^{2+}} = \frac{10^{-fE}}{10^{-fE} + 10^{-fE^{0'}_{Fe}}} \qquad \alpha_{Fe^{3+}} = \frac{10^{-fE^{0'}_{Fe}}}{10^{-fE} + 10^{-fE^{0'}_{Fe}}}$$

$$\alpha_{Ce^{3+}} = \frac{10^{-fE}}{10^{-fE} + 10^{-fE^{0'}_{Ce}}} \qquad \alpha_{Ce^{4+}} = \frac{10^{-fE^{0'}_{Ce}}}{10^{-fE} + 10^{-fE^{0'}_{Ce}}}$$

Note que la *única* diferencia en las expresiones para los dos conjuntos de valores α son los dos potenciales formales distintos $E^{0'}_{Fe} = 0.68$ V y $E^{0'}_{Ce} = 1.44$ V en H_2SO_4 1 M. El efecto de esta diferencia será aparente en los gráficos α. Dado que n = 1 en ambos pares, no aparece en estas ecuaciones para α.

La gráfica de valores α se muestra en la figura 19A.2. Se han calculado los valores α cada 0.05 V desde 0.50 V a 1.75 V. Las formas de las gráficas α son idénticas a las de los sistemas ácido/base (tratadas en los capítulos 14 y 15) como se podría esperar dada la forma de las expresiones análogas que fueron mencionadas con anterioridad.

Vale la pena mencionar que normalmente se piensa en calcular el potencial de un electrodo para un sistema redox en términos de concentración en lugar de hacerlo de otra manera. Pero, de la misma manera en que el pH es la variable independiente en los cálculos de α en sistemas ácido/base, el potencial es la variable independiente en los cálculos redox. Es mucho más simple calcular α para una serie de valores de potencial que resolver las expresiones para el potencial dados varios valores de α.

Método de la ecuación maestra inversa

En todos los puntos durante la valoración, las concentraciones de Fe^{3+} y Ce^{3+} son iguales a partir de la estequiometría. O:

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$$

A partir de los valores α y las concentraciones y volúmenes de los reactivos, se puede escribir:

$$\alpha_{Fe^{3+}}\left(\frac{V_{Fe}c_{Fe}}{V_{Fe} + V_{Ce}}\right) = \alpha_{Ce^{3+}}\left(\frac{V_{Ce}c_{Ce}}{V_{Fe} + V_{Ce}}\right)$$

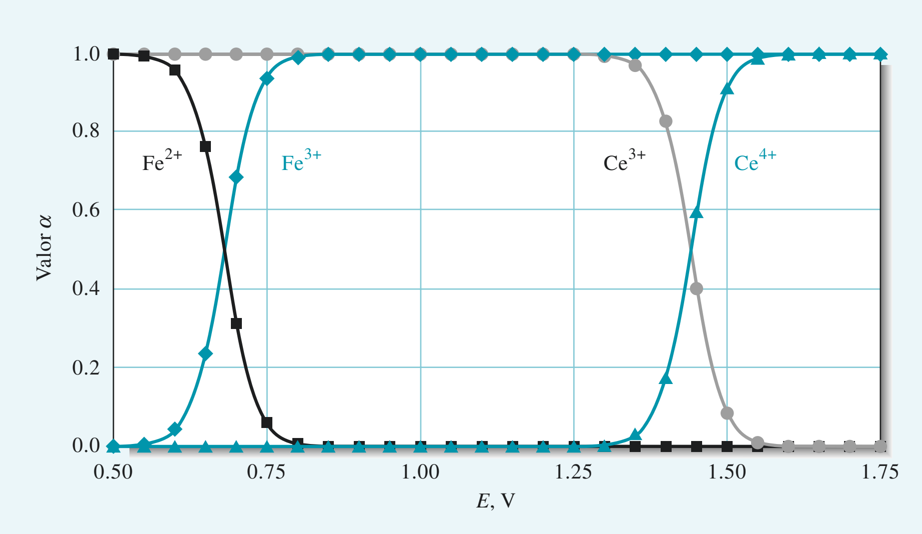


Figura 19A.2 Gráfica alfa del sistema Fe^{2+}/Ce^{4+}.

(continúa)

donde V_{Fe} y c_{Fe} son el volumen inicial y la concentración de Fe^{2+} presente y V_{Ce} y c_{Ce} son el volumen y la concentración del titulante. Al multiplicar ambos lados de la ecuación por $V_{Fe} + V_{Ce}$ y dividir ambos lados entre $V_{Fe}c_{Fe}\, a_{Ce^{3+}}$, se encuentra:

$$\alpha_{Fe^{3+}}\left(\frac{V_{Fe}c_{Fe}}{V_{Fe}+V_{Ce}}\right)\left(\frac{V_{Fe}+V_{Ce}}{V_{Fe}c_{Fe}\,\alpha_{Ce^{3+}}}\right) = \alpha_{Ce^{3+}}\left(\frac{V_{Ce}c_{Ce}}{V_{Fe}+V_{Ce}}\right)\left(\frac{V_{Fe}+V_{Ce}}{V_{Fe}c_{Fe}\,\alpha_{Ce^{3+}}}\right)$$

y

$$\phi = \frac{V_{Ce}c_{Ce}}{V_{Fe}c_{Fe}} = \frac{\alpha_{Fe^{3+}}}{\alpha_{Ce^{3+}}}$$

donde ϕ es la magnitud o extensión de la valoración (fracción titulada). Se sustituyen después las expresiones descritas previamente para los valores α y se obtiene:

$$\phi = \frac{\alpha_{Fe^{3+}}}{\alpha_{Ce^{3+}}} = \frac{1 + 10^{-f(E^{0'}_{Ce} - E)}}{1 + 10^{-f(E - E^{0'}_{Fe})}}$$

donde E es ahora el potencial del sistema. Se sustituyen entonces los valores de E en incrementos de 0.5 V desde 0.5 a 1.40 V en esta ecuación para calcular ϕ y se grafican los datos resultantes, como se muestra en la **figura 19A.3**. Un punto adicional a 1.42 V se añade debido a que el punto de 1.45 V da un valor de ϕ superior a 2. Compare esta gráfica con la de la figura 19.4, que se generó utilizando el método estequiométrico tradicional.

En este punto, se debe mencionar que algunas expresiones de valoración redox son más complejas que las que se presentaron aquí para una situación básica 1:1. Si está interesado en explorar el método por ecuación maestra para las valoraciones redox dependientes de pH o para otras situaciones, consulte el artículo de Levie.[2] Puede encontrar los detalles para los cálculos de los dos gráficos de este artículo en el capítulo 10 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry,* 2a. ed.*

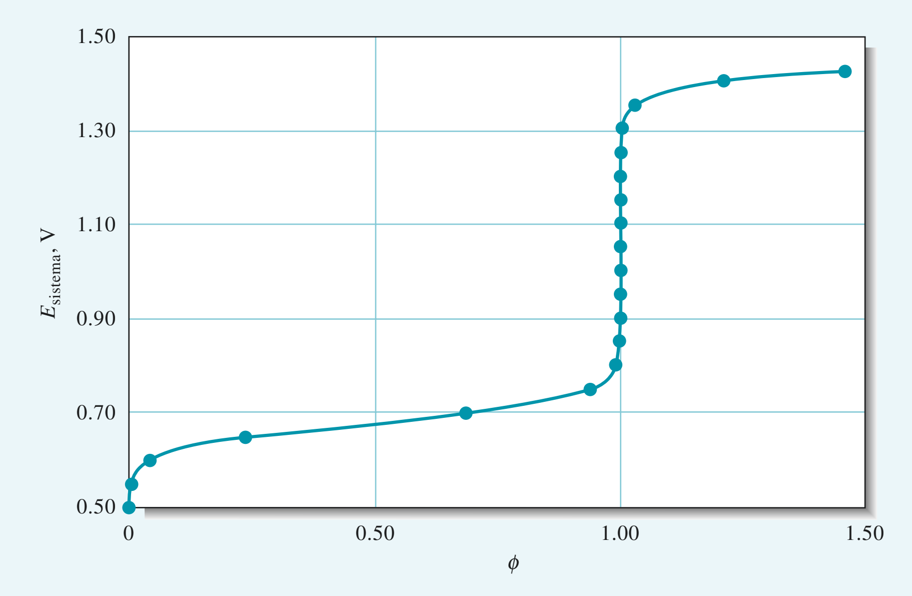


Figura 19A.3 Curva de valoración calculada utilizando la ecuación maestra inversa. La magnitud de la valoración ϕ se calcula para varios valores del potencial de sistema, $E_{sistema}$, mientras que en la gráfica se representa $E_{sistema}$ contra ϕ.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

19D.3 Efecto de variables en las curvas de valoración redox

En capítulos anteriores, se consideraron los efectos de las concentraciones de reactivo y del grado de avance o extensión de la reacción en las curvas de valoración. Ahora, se describirán los efectos de estas variables en las curvas de valoración por oxidación/reducción.

Concentración de reactivo

Como se acaba de ver, $E_{sistema}$ para una valoración por oxidación/reducción generalmente es independiente de la dilución, por consecuencia, las curvas de valoración para reacciones de oxidación/reducción son independientes de las concentraciones de analito y reactivo. Esta característica es distinta a la observada en los otros tipos de curvas de valoración que se han estudiado.

Grado de avance de la reacción

El cambio de potencial en la región del punto de equivalencia en una valoración por oxidación/reducción se hace más grande a medida que avanza la reacción. Este efecto se demuestra por las dos curvas en la figura 19.3. La constante de equilibrio para la reacción de cerio(IV) con hierro(II) es 7×10^{12} mientras que la del U(IV) es de 2×10^{37}. El efecto del grado de avance de la reacción se demuestra en la **figura 19.5**. Esta figura muestra las curvas de valoración para un agente reductor hipotético que tiene un potencial de electrodo estándar de 0.20 V con varios oxidantes hipotéticos con potenciales estándar en el intervalo de 0.40 a 1.20 V. Las constantes de equilibrio correspondientes a cada una de las curvas están entre 2×10^3 y 8×10^{16}. La curva *A* muestra que el mayor cambio en el potencial del sistema está asociado con la reacción más completa, y la curva *E* ilustra el extremo opuesto. En este sentido, las curvas de valoración de oxidación/reducción son similares a aquellas en las que hay otros tipos de reacciones involucradas.

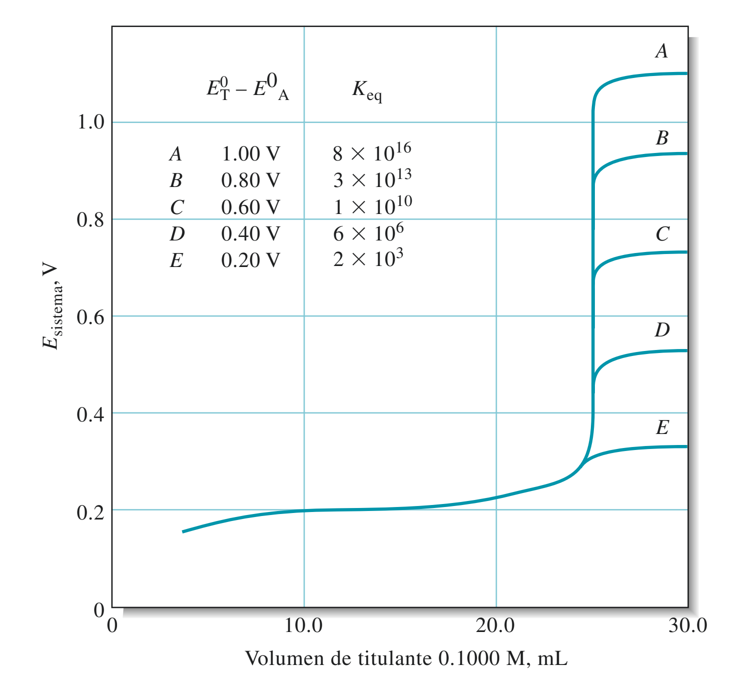


Figura 19.5 Efecto del potencial de electrodo del titulante sobre el grado de avance de una reacción. El potencial de electrodo estándar para el analito (E_A^0) es 0.200 V; comenzando con la curva A, los potenciales de electrodo estándar para el titulante (E_T^0) son 1.20, 1.00, 0.80, 0.60 y 0.40, respectivamente. Tanto el analito como el titulante experimentan un cambio de un solo electrón.

ARTÍCULO 19.4

Velocidades de reacción y potenciales de electrodo

Los potenciales estándar revelan si una reacción procede o no hacia su finalización en grado suficiente para ser útil en un problema analítico en particular, pero no proveen información sobre la velocidad a la cual se aproxima al estado de equilibrio. En consecuencia, una reacción que parece en extremo favorable termodinámicamente puede ser por completo inaceptable desde el punto de vista cinético. La oxidación de arsénico(III) con cerio(IV) en ácido sulfúrico diluido es un ejemplo típico de esto, la reacción es:

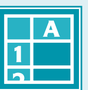
$$H_3AsO_3 + 2Ce^{4+} + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2Ce^{3+} + 2H^+$$

Los potenciales formales, $E^{0'}$s, para estos dos sistemas son:

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^{0'} = +1.44\text{ V}$$

$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O \qquad E^{0'} = +0.577\text{ V}$$

Y una constante de equilibrio de aproximadamente 10^{29} se puede calcular a partir de estos datos. Aunque este equilibrio se inclina hacia la derecha, la valoración de arsénico(III) con cerio(IV) es imposible sin un catalizador debido a la gran cantidad de horas que se requieren para alcanzar el equilibrio. Por fortuna, hay muchas sustancias que catalizan la reacción y por lo tanto hacen factible la valoración.



Resumen de hoja de cálculo En el capítulo 10 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, se utiliza Excel para obtener los valores α para especies redox. Estos valores muestran cómo cambian las concentraciones de equilibrio a lo largo de la valoración redox. Se construyen curvas de valoración redox tanto por el método estequiométrico como por el método de ecuación maestra. El método estequiométrico también se utiliza para un sistema que es dependiente de pH.

19E INDICADORES DE OXIDACIÓN/REDUCCIÓN

Se utilizan dos tipos de indicadores químicos para obtener puntos finales en las valoraciones de oxidación/reducción: indicadores redox generales e indicadores específicos.

19E.1 Indicadores redox generales

Los cambios de color para los indicadores redox generales dependen únicamente del potencial del sistema.

Los indicadores de oxidación/reducción generales son sustancias que cambian de color al ser oxidadas o reducidas. En comparación con los indicadores específicos, los cambios de color de los indicadores redox verdaderos son independientes en gran medida de la naturaleza química del analito y del titulante y dependen de los cambios en el potencial de electrodo del sistema, los cuales ocurren a medida que progresa la valoración.

La semirreacción responsable del cambio de color en un indicador general de oxidación/reducción típico se puede escribir como:

$$In_{ox} + ne^- \rightleftharpoons In_{red}$$

Si la reacción del indicador es reversible, se puede escribir:

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

$$E = E^0_{\mathrm{In_{ox}/In_{red}}} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\mathrm{In_{red}}]}{[\mathrm{In_{ox}}]} \quad (19.13)$$

Típicamente, un cambio de color entre la forma oxidada del indicador y la forma reducida del mismo requiere de un cambio de aproximadamente 100 veces en la relación de concentraciones de ambas formas, en otras palabras, un cambio de color aparece cuando:

$$\frac{[\mathrm{In_{red}}]}{[\mathrm{In_{ox}}]} \leq \frac{1}{10}$$

cambia a:

$$\frac{[\mathrm{In_{red}}]}{[\mathrm{In_{ox}}]} \geq 10$$

El cambio de potencial que se requiere para producir un cambio de color completo en un indicador general típico se puede encontrar al sustituir estos dos valores en la ecuación 19.13, con lo que se obtiene:

$$E = E^0_{\mathrm{In}} \pm \frac{0.0592}{n}$$

Esta ecuación muestra que un indicador general típico exhibe un cambio de color detectable cuando el titulante provoca que el potencial del sistema cambie de $E^0_{\mathrm{In}} + 0.0592/n$ a $E^0_{\mathrm{In}} - 0.0592/n$ o aproximadamente $(0.118/n)$ V. Para muchos indicadores, $n = 2$, y por lo tanto un cambio de 0.059 V es suficiente.

La **tabla 19.3** muestra los potenciales de transición para varios indicadores redox. Note que hay indicadores que funcionan en cualquier intervalo de potenciales deseado de hasta +1.25 V disponibles. Las estructuras para los indicadores enlistados en la tabla, así como las reacciones para algunos de ellos se consideran en los párrafos siguientes:

❮ Los protones participan en la reducción de muchos indicadores. Por lo tanto, el intervalo de potenciales en el cual ocurre un cambio de color (el *potencial de transición*) generalmente es dependiente de pH.

El compuesto 1,10-fenantrolina es un excelente agente para formar complejos con el Fe(II).

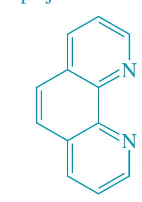




TABLA 19.3

Indicadores de oxidación/reducción seleccionados*

Indicador	Color: Oxidado	Color: Reducido	Potencial de transición, V	Condiciones
Complejo de 5-nitro-1,10-fenantrolina hierro(II)	Azul pálido	Rojo violeta	+1.25	H_2SO_4 1 M
ácido 2,3´-Difenilamino dicarboxílico	Azul violeta	Incoloro	+1.12	H_2SO_4 7-10 M
Complejo de 1,10-fenantrolina hierro(II)	Azul pálido	Rojo	+1.11	H_2SO_4 1 M
Complejo de 5 metil 1,10-Fenantrolina hierro(II)	Azul pálido	Rojo	+1.02	H_2SO_4 1 M
Erioglaucina A	Azul rojizo	Amarillo verdoso	+0.98	H_2SO_4 0.5 M
Ácido difeniamino sulfónico	Rojo violeta	Incoloro	+0.85	Ácido diluido
Difenilamina	Violeta	Incoloro	+0.76	Ácido diluido
p-Etoxicrisoidina	Amarillo	Rojo	+0.76	Ácido diluido
Azul de metileno	Azul	Incoloro	+0.53	Ácido 1 M
Tetrasulfonato índigo	Azul	Incoloro	+0.36	Ácido 1 M
Fenosafranina	Rojo	Incoloro	+0.28	Ácido 1 M

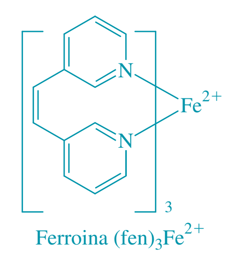
*Datos tomados en parte de I. M. Kolthoff y V. A. Stenger, *Volumetric Analysis,* 2a. ed., vol. 1, p. 140, Nueva York: Interscience, 1942.

Complejos de ortofenantrolinas hierro(II)

Una clase de compuestos orgánicos conocidos como 1,10-fenantrolinas u ortofenantrolinas, forman complejos estables con el hierro(II) y algunos otros iones. El compuesto precursor tiene un par de átomos de nitrógeno localizados en posiciones tales que le permiten a cada uno formar un enlace covalente con el ion de hierro(II).

Tres moléculas de ortofenantrolina se combinan con cada ion hierro para producir un complejo que tiene la estructura mostrada en el margen. Este complejo, que en ocasiones es llamado "ferroina", se representa con la fórmula $(fen)_3Fe^{2+}$. El hierro en el complejo de la ferroina experimenta una reacción de oxidación/reducción reversible que se puede escribir como:

$$\underset{\text{azul pálido}}{(fen)_3Fe^{3+}} + e^- \rightleftharpoons \underset{\text{rojo}}{(fen)_3Fe^{2+}}$$



Ferroina $(fen)_3Fe^{2+}$

5-nitro-1,10-fenantrolina

5-metil-1,10-fenantrolina

En la práctica, el color de la forma oxidada es tan ligero que muchas veces pasa desapercibido, y el cambio de color asociado a esta reducción es por lo tanto de casi incoloro a rojo. Debido a la diferencia en la intensidad de color, se considera que el punto final ocurre cuando solo 10% del indicador está en la forma de hierro(II). Por lo tanto, el potencial de transición es de +1.11 V en ácido sulfúrico 1 M.

De todos los indicadores de oxidación/reducción, la ferroina es la que más se aproxima a la sustancia ideal. Reacciona rápida y reversiblemente, su cambio de color es pronunciado, y sus disoluciones son estables y fáciles de preparar. En comparación con muchos indicadores, la forma oxidada de la ferroina es extraordinariamente inerte frente a los agentes oxidantes fuertes. A temperaturas superiores a 60 ºC la ferroina se degrada.

Se ha investigado un gran número de fenantrolinas sustituidas por sus propiedades indicadoras, y se ha demostrado que algunas pueden ser tan útiles como el compuesto precursor. Entre estas, los derivados 5-nitro y 5-metil son dignos de atención, ya que tienen potenciales de +1.25 V y +1.02 V, respectivamente.

Disoluciones almidón/yodo

El almidón, que forma un complejo azul con el ion triyoduro, es un indicador específico ampliamente utilizado en las reacciones de oxidación/reducción que involucran yodo como agente oxidante o ion yoduro como agente reductor. Sin embargo, una disolución de almidón que contenga un poco de los iones triyoduro o yoduro también puede funcionar como un indicador redox verdadero. En la presencia de un exceso de agente oxidante, la relación de concentración del yodo con respecto al yoduro es alta, lo cual provoca que la disolución sea de color azul. Por otro lado, en presencia de un exceso de agente reductor, el ion yoduro predomina, y la disolución es incolora. Por lo tanto, el sistema indicador cambia de incoloro a azul durante la valoración de muchos agentes reductores con varios agentes oxidantes. Este cambio de color es independiente de la composición química de los reactivos, y depende únicamente del potencial del sistema en el punto de equivalencia.

Elección del indicador redox

La figura 19.5 demuestra que todos los indicadores en la tabla 19.3 con excepción del primero y el último podrían ser utilizados con el titulante A. Por el contrario, con el titulante D, solo se podría utilizar el tetrasulfonato índigo. El cambio de potencial con el titulante E es muy pequeño para ser detectado satisfactoriamente con un indicador.

19E.2 Indicadores específicos

Quizás el indicador específico mejor conocido es el almidón, el cual forma un complejo azul oscuro con el ion triyoduro. Este complejo indica el punto final en las valoraciones en las cuales se consume o produce yodo.

Otro indicador específico es el tiocianato de potasio, que puede ser utilizado, por ejemplo, en la valoración de hierro(III) con disoluciones de sulfato de titanio(III). El punto final ocurre cuando el color rojo del complejo hierro(III)/tiocianato desaparece como resultado de la disminución significativa en la concentración de hierro(III) en el punto de equivalencia.

19F PUNTOS FINALES POTENCIOMÉTRICOS

Se pueden observar los puntos finales para muchas valoraciones de oxidación/reducción haciendo que la disolución del analito sea parte de la celda:

electrodo de referencia || disolución del analito | Pt

Al medir el potencial de esta celda durante una valoración, se pueden generar datos para curvas análogas a las que se muestran en las figuras 19.3 y 19.5. Los puntos finales se estiman fácilmente a partir de dichas curvas. Los puntos finales potenciométricos se discuten a detalle en el capítulo 21.



La mayoría de las profesiones cuenta con sociedades organizadas, tal como la American Chemical Society (Sociedad Química Americana), cuyos objetivos van desde la divulgación de información científica a la manutención de programas sociales destinados a los miembros de la profesión. Algunas subdisciplinas como la electroquímica también cuentan con organizaciones similares. Diríjase al sitio de la Electrochemical Society (ECS) en **http://www.electrochem.org/**. Explore el sitio y determine las metas y los objetivos de la ECS. ¿Qué publicaciones se producen bajo el auspicio de la Sociedad? De manera breve describa la naturaleza de cada publicación. Utilizando la herramienta de búsqueda en la página de inicio de la ECS, introduzca el título "The Next Frontier: Electrodeposition for Solar Cell Fabrication" y dé clic en el botón Go. El artículo debe aparecer en los resultados de la búsqueda. ¿En qué publicación apareció este artículo? En el momento de la publicación del artículo, ¿cuál era la eficiencia óptima de las celdas solares cristalinas de última generación? ¿Por qué es importante esta cuestión según los autores?

Ahora utilice una herramienta de búsqueda para encontrar el sitio web de una segunda organización llamada Society for Electroanalytical Chemistry (SEAC) y haga un análisis similar de la información que encuentre. Compare las misiones de la ECS y de la SEAC.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

***19.1** Defina brevemente el potencial del electrodo de un sistema que contiene dos o más pares redox.

19.2 Para una valoración de oxidación/reducción, distinga brevemente entre:
- **a)* Equilibrio y equivalencia.
- *b)* Un indicador de oxidación/reducción verdadero y un indicador específico.

19.3 ¿Cuál es la característica única de la condición de equilibrio en una reacción de oxidación/reducción?

***19.4** ¿Cómo se genera una curva de valoración de oxidación/reducción a través del uso de potenciales de electrodo estándar para las especies analito y el volumen de titulante?

19.5 ¿Cómo difieren los cálculos del potencial de electrodo del sistema en el punto de equivalencia de los cálculos en cualquier otro punto de una valoración de oxidación/reducción?

***19.6** ¿Bajo qué circunstancia la curva para una valoración de oxidación/reducción es asimétrica alrededor del punto de equivalencia?

19.7 Calcule los potenciales teóricos de las siguientes celdas. Indique si la reacción procede de manera espontánea en la dirección considerada (oxidación en la izquierda, reducción en la derecha) o si se necesita una fuente de voltaje externa para hacer que la reacción ocurra.
- *a)* $Pb|Pb^{2+}(0.120\ M)||Cd^{2+}(0.0500)|Cd$
- *b)* $Zn|Zn^{2+}(0.0420\ M)||Tl^{3+}(9.06 \times 10^{-2}\ M), Tl^{+}(0.0400\ M)|Pt$
- *c)* $Pt, H_2(757\ torr)|HCl(2.00 \times 10^{-4}\ M)|| Ni^{2+}(0.0400\ M)|Ni$
- *d)* $Pb|PbI_2(saturada), I^-\ (0.0220\ M)||Hg^{2+} (2.60 \times 10^{-3}\ M)|Hg$
- *e)* $Pt, H_2(1.00\ atm)|NH_3(0.400\ M), NH_4^+ (0.200\ M)||$EEH
- *f)* $Pt|TiO^{2+}(0.0450\ M), Ti^{3+}(0.00320\ M), H^+(3.00 \times 10^{-2}\ M)||VO^{2+}(0.1600\ M), V^{3+}(0.0800\ M), H^+(0.0100\ M)|Pt$

***19.8** Calcule el potencial de celda teórico para las siguientes celdas. Si la celda está en corto circuito, indique la dirección de su reacción de celda espontánea.

a) $Zn|Zn^{2+}(0.1000\ M)||Co^{2+}(5.87 \times 10^{-4}\ M)|Co$
b) $Pt|Fe^{3+}(0.1600\ M), Fe^{2+}(0.0700\ M)||Hg^{2+}(0.0350\ M)|Hg$
c) $Ag|Ag^{+}(0.0575\ M)|H^{+}(0.0333\ M)|O_2(1.12\ atm), Pt$
d) $Cu|Cu^{2+}(0.0420\ M)||I^{-}(0.1220\ M)$, AgI(saturada)|Ag
e) EEH$||HCOOH(0.1400\ M), HCOO^{-}(0.0700\ M)|H_2(1.00\ atm)$, Pt
f) $Pt|UO_2{}^{2+}(8.00 \times 10^{-3}\ M), U^{4+}(4.00 \times 10^{-2}\ M), H^{+}(1.00 \times 10^{-3}\ M)||Fe^{3+}(0.003876\ M), Fe^{2+}(0.1134\ M)|Pt$

19.9 Calcule el potencial de las dos semiceldas siguientes las cuales están conectadas por un puente salino:

**a)* una celda galvánica que consiste de un electrodo de plomo (electrodo derecho) sumergido en Pb^{2+} 0.0220 M y un electrodo de zinc que está en contacto con Zn^{2+} 0.1200 M.
b) una celda galvánica con dos electrodos de platino, el electrodo izquierdo está sumergido en una disolución que tiene Fe^{3+} 0.0445 M y Fe^{2+} 0.0890 M, el electrodo derecho está sumergido en una disolución que tiene $Fe(CN)_6{}^{4-}$ 0.00300 M y $Fe(CN)_6{}^{3-}$ 0.1564 M.
**c)* una celda galvánica que consiste en un electrodo estándar de hidrógeno en la izquierda y un electrodo de platino sumergido en una disolución que tiene TiO^{2+} 3.50 X 10^{-3} M, Ti^{3+} 0.07000 M, y que está amortiguada a un pH de 3.00.

19.10 Utilice la notación abreviada (pág. 450) para describir las celdas en el problema 19.9. Cada celda posee un puente salino para proveer contacto eléctrico entre las disoluciones en los dos compatimentos de la celda.

19.11 Genere las expresiones de la constante de equilibrio para las siguientes reacciones. Calcule los valores numéricos para K_{eq}.

**a)* $Fe^{3+} + V^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + V^{3+}$
b) $Fe(CN)_6{}^{3-} + Cr^{2+} \rightleftharpoons Fe(CN)_6{}^{4-} + Cr^{3+}$
**c)* $2V(OH)_4{}^{+} + U^{4+} \rightleftharpoons 2VO^{2+} + UO_2{}^{2+} + 4H_2O$
d) $Tl^{3+} + 2Fe^{2+} \rightleftharpoons Tl^{+} + 2Fe^{3+}$
**e)* $2Ce^{4+} + H_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons 2Ce^{3+} + H_3AsO_4 + 2H^{+}$ ($HClO_4$ 1 M)
f) $2V(OH)_4{}^{+} + H_2SO_3 \rightleftharpoons SO_4{}^{2-} + 2VO^{2+} + 5H_2O$
**g)* $VO^{2+} + V^{2+} + 2H^{+} \rightleftharpoons 2V^{3+} + H_2O$
$TiO^{2+} + Ti^{2+} + 2H^{+} \rightleftharpoons 2Ti^{3+} + H_2O$

19.12 Calcule el potencial del electrodo del sistema en el punto de equivalencia para cada una de las reacciones en el problema 19.11. Utilice 0.100 M en aquellos cálculos en los que se requiera un valor de $[H^+]$ y no se especifique.

19.13 Si se parte de disoluciones 0.1000 M y la primera especie nombrada es el titulante, ¿cuál sería la concentración de cada uno de los reactivos y productos en el punto de equivalencia para las valoraciones *a), c), f)* y *g)* en el problema 19.11? Asuma que no hay cambio en $[H^+]$ durante la valoración.

***19.14** Seleccione un indicador de la tabla 19.3 que sea adecuado para cada una de las valoraciones en el problema 19.11. Escriba NINGUNO si no hay un indicador adecuado en la tabla 19.3.

19.15 Utilice hojas de cálculo y construya curvas para las siguientes valoraciones. Calcule los potenciales después de la adición de 10.00, 25.00, 49.00, 49.90, 50.00, 50.10, 51.00 y 60.00 mL del reactivo. Donde sea necesario, asuma que $[H^+] = 1.00$ a lo largo de la valoración.

a) 50.00 mL de V^{2+} 0.1000 M con Sn^{4+} 0.05000 M.
b) 50.00 mL de $Fe(CN)_6{}^{3-}$ 0.1000 M con Cr^{2+} 0.1000 M.
c) 50.00 mL de $Fe(CN)_6{}^{4-}$ 0.1000 M con Tl^{3+} 0.05000 M.
d) 50.00 mL de Fe^{3+} 0.1000 M con Sn^{2+} 0.05000 M.
e) 50.00 mL de U^{4+} 0.05000 M con $MnO_4{}^{-}$ 0.02000 M.

19.16 Desafío: Como parte de un estudio para medir la constante de disociación del ácido acético, Harned y Ehlers[3] tuvieron que medir E^0 para la siguiente celda:

$$Pt, H_2(1\ atm)|HCl(m), AgCl(saturada)|Ag$$

a) Escriba una expresión para el potencial de la celda.
b) Demuestre que la expresión se puede escribir como:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln (\gamma_{H_3O^+})(\gamma_{Cl^-}) m_{H_3O^+} m_{Cl^-}$$

donde $\gamma_{H_3O^+}$ y γ_{Cl^-} son los coeficientes de actividad del ion hidronio y del ion cloruro, respectivamente y $m_{H_3O^+}$ y m_{Cl^-} son sus respectivas concentraciones molales (moles de soluto/kg de disolvente).
c) ¿Bajo qué circunstancias es válida esta expresión?
d) Demuestre que la expresión en *b)* puede escribirse como $E + 2k \log m = E^0 - 2k \log \gamma$, donde $k = \ln 10RT/F$. ¿Qué son m y γ?
e) Una versión considerablemente simplificada de la expresión de Debye-Hückel que es válida para disoluciones muy diluidas es $\log \gamma = -0.5\sqrt{m} + bm$, donde b es una constante. Demuestre que la expresión para el potencial de la celda en *d)* se puede escribir como $E + 2k \log m - k\sqrt{m} = E^0 - 2kcm$.
f) La expresión previa es una "ley limitante" que se hace lineal a medida que la concentración del electrolito se aproxima a cero. La ecuación adquiere la forma de $y = ax + b$, donde $y = E + 2k \log m - k\sqrt{m}$, $x = m$, la pendiente $a = -2kc$, y la intersección en y es $b = E^0$. Harned y Ehlers midieron con mucha exactitud el potencial de la celda sin unión líquida

[3] H. S. Harned, R. W. Ehlers, *J. Am. Chem. Soc.,* **1932**, *54*(4), 1350-57, DOI:10.1021/ja01343a013.

Mediciones del potencial de la celda Pt,H_2(1 atm)|HCl(*m*), AgCl(saturada)|Ag sin unión líquida en función de la concentración (molal) y la temperatura (°C)

	E_T, volts							
***m*, Molal**	E_0	E_5	E_{10}	E_{15}	E_{20}	E_{25}	E_{30}	E_{35}
0.005	0.48916	0.49138	0.49338	0.49521	0.44690	0.49844	0.49983	0.50109
0.006	0.48089	0.48295	0.48480	0.48647	0.48800	0.48940	0.49065	0.49176
0007	0.4739	0.47584	0.47756	0.47910	0.48050	0.48178	0.48289	0.48389
0.008	0.46785	0.46968	0.47128	0.47270	0.47399	0.47518	0.47617	0.47704
0.009	0.46254	0.46426	0.46576	0.46708	0.46828	0.46937	0.47026	0.47103
0.01	0.4578	0.45943	0.46084	0.46207	0.46319	0.46419	0.46499	0.46565
0.02	0.42669	0.42776	0.42802	0.42925	0.42978	0.43022	0.43049	0.43058
0.03	0.40859	0.40931	0.40993	0.41021	0.41041	0.41056	0.41050	0.41028
0.04	0.39577	0.39624	0.39668	0.39673	0.39673	0.39666	0.39638	0.39595
0.05	0.38586	0.38616	0.38641	0.38631	0.38614	0.38589	0.38543	0.38484
0.06	0.37777	0.37793	0.37802	0.37780	0.37749	0.37709	0.37648	0.37578
0.07	0.37093	0.37098	0.37092	0.37061	0.37017	0.36965	0.36890	0.36808
0.08	0.36497	0.36495	0.36479	0.36438	0.36382	0.36320	0.36285	0.36143
0.09	0.35976	0.35963	0.35937	0.35888	0.35823	0.35751	0.35658	0.35556
0.1	0.35507	0.35487	0.33451	0.35394	0.35321	0.35240	0.35140	0.35031
E^0	0.23627	0.23386	0.23126	0.22847	0.22550	0.22239	0.21918	0.21591

presentado al principio del problema en función de la concentración de HCl (molal) y la temperatura y obtuvieron los datos de la tabla anterior. Por ejemplo, midieron el potencial de la celda a 25 °C con una concentración de HCl de 0.01 m y obtuvieron un valor de 0.46419 volts.

Construya una gráfica para $E + 2k \log m - k\sqrt{m}$ contra m y note que la gráfica tiene un comportamiento bastante lineal a bajas concentraciones. Extrapole la línea a la intersección con y y estime el valor de E^0. Compare su valor con el valor determinado por Harned y Ehlers y explique cualquier diferencia. Compare también el valor que obtenga con el valor mostrado en la tabla 18.1. La manera más simple de llevar a cabo este ejercicio es colocando los datos en una hoja de cálculo y empleando la función INTERCEPT de Excel (con x e y conocidas) para determinar el valor extrapolado para E^0. Utilice únicamente los datos de 0.005 a 0.01 m para encontrar la intersección.

g) Si utilizó una hoja de cálculo para llevar a cabo el análisis de datos en *f)*, introduzca los datos para todas las temperaturas en la hoja de cálculo y determine los valores para E^0 en todos los valores de temperatura desde 5 °C hasta 35 °C. De manera alternativa, puede descargar la hoja de cálculo de Excel que contiene la tabla de datos completa del sitio web de nuestra compañía.

h) Hay dos errores tipográficos en la tabla mostrada arriba los cuales aparecieron en el artículo original. Encuentre estos errores y corríjalos. ¿Cómo puede justificar estas correcciones? ¿Qué criterio estadístico podría emplear para justificar su proceder? En su juicio, ¿es probable que se pudieran haber detectado estos errores previamente? Explique su respuesta.

i) ¿Por qué cree que estos investigadores utilizaron molalidad en sus estudios en lugar de molaridad o molaridad en peso? Explique si la unidad de concentración empleada es importante.

19.17 **Desafío:** Como se observó en el problema 19.16, a manera de experimento preliminar en sus esfuerzos para medir la constante de disociación del ácido acético, Harned y Ehlers[5] midieron E^0 para la celda sin unión líquida mostrada. Para completar el estudio y determinar la constante de disociación, estos investigadores también midieron el potencial de la siguiente celda:

Pt, H_2(1 atm)|HOAc(m_1), NaOAc(m_2), NaCl(m_3), AgCl(saturada)|Ag

a) Demuestre que el potencial de la celda está dado por:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln (\gamma_{H_3O^+})(\gamma_{Cl^-}) m_{H_3O^+} m_{Cl^-}$$

donde $\gamma_{H_3O^+}$ y γ_{Cl^-} son los coeficientes de actividad del ion hidronio y del ion cloruro, respectivamente, y $m_{H_3O^+}$ y m_{Cl^-} son sus respectivas concentraciones molales (moles de soluto/kg de disolvente).

b) La constante de disociación para el ácido acético está dada por:

$$K = \frac{(\gamma_{H_3O^+})(\gamma_{OAc^-})}{\gamma_{HOAc}} \frac{m_{H_3O^+} m_{OAc^-}}{m_{HOAc}}$$

donde γ_{OAc^-} y γ_{HOAc} son los coeficientes de actividad del ion acetato y del ácido acético, respectivamente y m_{OAc^-} y m_{HOAc} son sus respectivas

[5]H. S. Harned, R. W. Ehlers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1932**, *54*(4), 1350-57, DOI:10.1021/ja01343a013.

concentraciones molales (moles de soluto/kg de disolvente). Demuestre que el potencial de la celda en el inciso *a)* está dado por:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{m_{HOAc}m_{Cl^-}}{m_{OAc^-}}$$
$$= -\frac{RT}{F}\ln\frac{(\gamma_{H_3O^+})(\gamma_{Cl^-})(\gamma_{HOAc})}{(\gamma_{H_3O^+})(\gamma_{OAc^-})} - \frac{RT}{F}\ln K$$

c) A medida que la fuerza iónica de la disolución se aproxima a cero, ¿qué sucede con el electrodo derecho de la ecuación en *b)*?

d) Como resultado de la respuesta en el inciso *c)*, se puede escribir la parte derecha de la ecuación como $-(RT/F)\ln K'$. Demuestre que:

$$K' = \exp\left[-\frac{(E - E^0)F}{RT}\ln\left(\frac{m_{HOAc}m_{Cl^-}}{m_{OAc^-}}\right)\right]$$

e) La fuerza iónica de la disolución en la celda sin unión líquida calculada por Harned y Ehlers es:

$$\mu = m_2 + m_3 + m_{H^+}$$

Demuestre que esta expresión es correcta.

f) Los investigadores prepararon disoluciones de diferentes concentraciones molales analíticas de ácido acético, acetato de sodio y cloruro de sodio, y midieron el potencial de la celda presentada al principio de este problema. Sus resultados se muestran en la siguiente tabla.

***Mediciones de potencial de la celda Pt,H_2(1 atm)|HOAc(c_{HOAc}), NaOAc(c_{NaOAc}),NaCl(c_{NaCl}),AgCl (saturada)|Ag sin unión líquida en función de la fuerza iónica (molalidad) y la temperatura (ºC).**

c_{HOAc}, m	c_{NaOAc}, m	c_{NaCl}, m	E_0	E_5	E_{10}	E_{15}	E_{20}	E_{25}	E_{30}	E_{35}
0.004779	0.004599	0.004896	0.61995	0.62392	0.62789	0.63183	0.63580	0.63959	0.64335	0.64722
0.012035	0.011582	0.012326	0.59826	0.60183	0.60538	0.60890	0.61241	0.61583	0.61922	0.62264
0.021006	0.020216	0.021516	0.58528	0.58855	0.59186	0.59508	0.59840	0.60154	0.60470	0.60792
0.04922	0.04737	0.05042	0.56546	0.56833	0.57128	0.57413	0.57699	0.57977	0.58257	0.58529
0.08101	0.07796	0.08297	0.55388	0.55667	0.55928	0.56189	0.56456	0.56712	0.56964	0.57213
0.09056	0.08716	0.09276	0.55128	0.55397	0.55661	0.55912	0.56171	0.56423	0.56672	0.56917

La notación para la concentración molal hasta este punto en la discusión del artículo de Harned y Ehlers ha sido en términos de las variables m_x, donde x es la especie de interés. ¿Estos símbolos representan las concentraciones molales analíticas, las concentraciones molales de equilibrio o ambas? Explique. Note que los símbolos para la concentración en la tabla se apegan a la convención que se ha utilizado a lo largo de este libro, no a la notación utilizada por Harned y Ehlers.

g) Calcule la fuerza iónica de cada una de las disoluciones utilizando la expresión de K_a del ácido acético para calcular $[H_3O^+]$, $[OAc^-]$ y [HOAc] con las aproximaciones adecuadas y un valor provisional de $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$. Utilice los potenciales en la tabla a 25 ºC para calcular valores para K' mediante la expresión en el inciso *d)*. Construya una gráfica de K' contra μ y extrapole en la gráfica a la dilución infinita ($\mu = 0$) para encontrar un valor de K_a a 25 ºC. Compare el valor extrapolado con el valor provisional utilizado para calcular μ. ¿Qué efecto tiene el valor provisional de K_a sobre el valor extrapolado de K_a? Puede llevar a cabo estos cálculos más fácilmente utilizando una hoja de cálculo.

h) Si realizó estos cálculos utilizando una hoja de cálculo, determine la constante de disociación para el ácido acético a todas las otras temperaturas para las que hay datos disponibles. ¿De qué manera cambia K_a con la temperatura? ¿A qué temperatura ocurre el máximo en K_a?

Aplicaciones de las valoraciones de oxidación/reducción

CAPÍTULO **20**

Linus Pauling (1901–1994) fue uno de los químicos más famosos e influyentes del siglo XX. Sus trabajos sobre enlaces químicos, cristalografía de rayos X y áreas relacionadas tuvieron un impacto tremendo en química, física y biología; se extendieron por ocho décadas y lo hicieron recibir prácticamente cualquier premio disponible para los químicos. Es la única persona que ha recibido dos premios Nobel sin compartirlos: en química (1954) y el premio por la paz, por sus esfuerzos para prohibir las armas nucleares, (1962). En sus últimos años, Pauling dedicó su inmenso intelecto y energía al estudio de varias enfermedades y sus curas. Se convenció de que la vitamina C, o ácido ascórbico, era una panacea. Los libros y artículos que escribió sobre el tema impulsaron la popularidad de terapias alternativas y, especialmente, el uso de la vitamina C para el mantenimiento preventivo de la salud. Esta fotografía de Pauling lanzando una naranja al aire es simbólica de su trabajo y de la importancia de poder determinar las concentraciones de ácido ascórbico a todos los niveles en frutas, vegetales y preparaciones comerciales de vitaminas. Las valoraciones redox con yodo se utilizan ampliamente para determinar el contenido de ácido ascórbico.



© Roger Ressmeyer/CORBIS

En este capítulo, describimos la preparación de disoluciones estándar de oxidantes y reductores y sus aplicaciones en la química analítica. Además, abordamos el tema de los reactivos auxiliares que convierten un analito en un único estado de oxidación.[1]



20A REACTIVOS OXIDANTES Y REDUCTORES AUXILIARES

Al principio de una valoración de oxidación/reducción, el analito debe estar en un solo estado de oxidación. Sin embargo, frecuentemente los pasos que preceden a la valoración, como la disolución de la muestra y la separación de interferencias, convierten al analito en una mezcla de estados de oxidación. Por ejemplo, cuando se disuelve una muestra que contiene hierro, la disolución resultante normalmente contiene una mezcla de iones hierro(II) y hierro(III). Si decidimos utilizar un oxidante estándar para determinar hierro, primero debemos tratar la disolución muestra con un agente reductor auxiliar para convertir todo el hierro en hierro(II). Por otra parte, si planeamos titular con un reductor estándar, es necesario realizar un tratamiento previo con un agente oxidante auxiliar.[2]

[1]Para mayor información sobre valoraciones redox, véase J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, sección 3, pp. 3.65–3.75, Nueva York: McGraw-Hill, 1995.

[2]Para un breve resumen sobre reactivos auxiliares, véase J. A. Goldman y V. A. Stenger, en *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff y P. J. Elving, eds., parte I, vol. 11, pp. 7204–7206, Nueva York: Wiley, 1975.

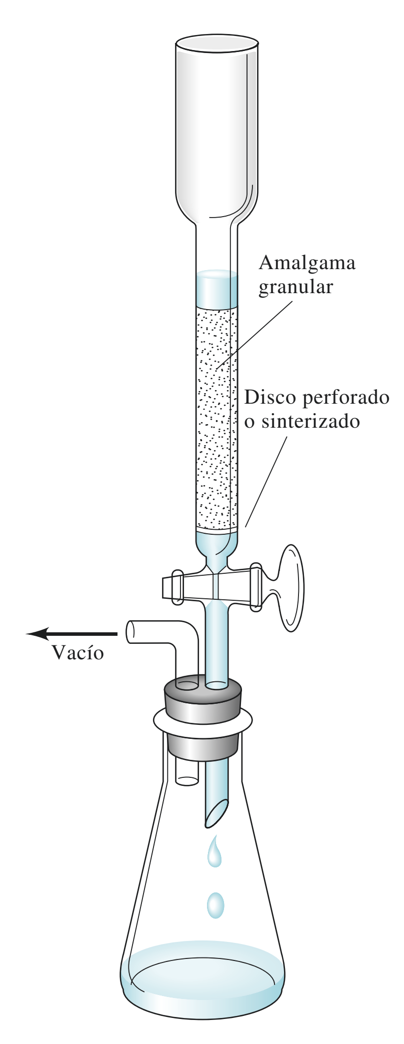


Figura 20.1 Reductor de Jones.

Para que un reactivo sea útil como preoxidante o prerreductor, debe reaccionar cuantitativamente con el analito. Además, cualquier reactivo en exceso debe ser retirado con facilidad porque el exceso del reactivo por lo general interfiere con la valoración al reaccionar con la disolución estándar.

20A.1 Reactivos reductores auxiliares

Un gran número de metales son buenos agentes reductores y han sido utilizados para la reducción previa de analitos. Entre estos reductores se encuentran el zinc, aluminio, cadmio, plomo, níquel, cobre y plata (en presencia de iones cloruro). Barras o alambres del metal pueden sumergirse en la disolución del analito. Después de que la reducción se considera completa, el sólido es removido manualmente y enjuagado con agua. La disolución del analito debe filtrarse para retirar las formas granulares o de polvo del metal. Una alternativa a la filtración es el uso de un **reductor**, como el que se muestra en la **figura 20.1**.[3] En el reductor, el metal finamente dividido se mantiene en un tubo vertical de vidrio a través del cual se pasa la disolución bajo condiciones de vacío medio. El metal en un reductor normalmente es suficiente para realizar cientos de reducciones.

Un **reductor de Jones** típico tiene un diámetro de alrededor de 2 cm y sostiene una columna de 40 a 50 cm de zinc amalgamado. La amalgamación se consigue al mantener a los gránulos de zinc por un tiempo breve en una disolución de cloruro de mercurio(II), donde ocurre la siguiente reacción:

$$2Zn(s) + Hg^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Zn(Hg)(s)$$

La amalgama de zinc es casi tan efectiva para las reducciones como el metal puro y tiene la importante virtud de inhibir la reducción de iones hidrógeno por parte del zinc. Esta reacción secundaria agota innecesariamente el agente reductor y contamina con una gran cantidad de iones zinc(II) la disolución de la muestra. Las disoluciones que son muy ácidas pueden ser pasadas a través de un reductor de Jones sin que ocurra la formación significativa de hidrógeno.

La **tabla 20.1** enlista las principales aplicaciones del reductor de Jones. También enlistados en esta tabla se encuentran las reducciones que pueden conseguirse con un **reductor de**

TABLA 20.1

Usos del reductor de Walden y del reductor de Jones*

Walden $Ag(s) + Cl^- \rightarrow AgCl(s) + e^-$	**Jones** $Zn(Hg)(s) \rightarrow Zn^{2+} + Hg + 2e^-$
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$
$H_2MoO_4 + 2H^+ + e^- \rightarrow MoO_2^+ + 2H_2O$	$H_2MoO_4 + 6H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Mo^{3+} + 3H_2O$
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow U^{4+} + 2H_2O$	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$
	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons U^{3+} + 2H_2O$†
$V(OH)_4^+ + 2H^+ + e^- \rightarrow VO^{2+} + 3H_2O$	$V(OH)_4^+ + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons V^{2+} + 4H_2O$
TiO^{2+} no reducido	$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$
Cr^{3+} no reducido	$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$

*I. M. Kolthoff y R. Belcher, *Volumetric Analysis*, vol. 3, p. 12. Nueva York: Interscience, 1957. John Wiley & Sons, Inc. Reproducido con autorización de John Wiley & Sons Inc.

†Se obtiene una mezcla de estados de oxidación. El reductor de Jones puede ser utilizado aun para la determinación de uranio; sin embargo, debido a que cualquier U^{2+} que se forma puede convertirse en U^{4+} al agitar por medio de aire la disolución durante algunos minutos.

[3]Para una discusión sobre reductores, véase F. Hecht, en *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff y P. J. Elving, eds., parte I. vol. 11, pp. 6703–6707, Nueva York: Wiley, 1975.

Walden, en el cual la plata metálica granular que se mantiene en una columna delgada de vidrio es el reductor. La plata no es un buen agente reductor, a menos de que en la disolución se encuentre presente el ion cloruro o algún otro ion que forme una sal de plata de baja solubilidad. Por esta razón, las reducciones previas con un reductor de Walden se realizan por lo general en disoluciones de ácido clorhídrico del analito. La cubierta de cloruro de plata producida sobre el metal es removida periódicamente al sumergir una barra de zinc en la disolución que cubre el empaque. La tabla 20.1 sugiere que el reductor de Walden es de alguna forma más selectivo en su acción que el reductor de Jones.

20A.2 Reactivos oxidantes auxiliares

Bismutato de sodio

El bismutato de sodio es un poderoso agente oxidante capaz de, por ejemplo, convertir cuantitativamente manganeso(II) en ion permanganto. Esta sal de bismuto es un sólido escasamente soluble con una fórmula que se escribe por lo general como $NaBiO_3$, aunque su composición exacta es incierta. Las oxidaciones se realizan al suspender el bismutato en la disolución del analito y hervir durante un breve periodo. El reactivo no utilizado es removido por filtración. La semirreacción para la reducción del bismutato de sodio puede ser escrita como

$$NaBiO_3(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons BiO^+ + Na^+ + 2H_2O$$

Peroxidisulfato de amonio

El peroxidisulfato de amonio, $(NH_4)_2S_2O_8$, también es un poderoso agente oxidante. En disoluciones ácidas, convierte al cromo(III) en dicromato; al cerio(III), en cerio(IV); y al manganeso(II), en permanganato. La semirreacción es

$$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$$

Las oxidaciones son catalizadas por trazas del ion plata. El reactivo en exceso es fácilmente descompuesto durante un breve periodo de ebullición:

$$2S_2O_8^{2-} + 2H_2O \rightarrow 4SO_4^{2-} + O_2(g) + 4H^+$$

Peróxido de sodio y peróxido de hidrógeno

El peróxido es un agente oxidante conveniente ya sea en su forma sólida como sal de sodio sólida o como una disolución diluida del ácido. La semirreacción para peróxido de hidrógeno en una disolución ácida es

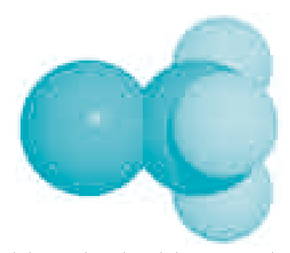
$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad E^0 = 1.78 \text{ V}$$

Una vez completada la oxidación, la disolución es liberada del reactivo en exceso por ebullición:

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2(g)$$

20B APLICACIÓN DE AGENTES REDUCTORES ESTÁNDAR

Las disoluciones estándar de la mayoría de los reductores tienden a reaccionar con el oxígeno atmosférico. Por esta razón, los reductores raramente son utilizados para la valoración directa de analitos oxidantes; en su lugar se emplean métodos indirectos. Los dos reductores más comunes, hierro(II) y iones tiosulfato, se abordan en los siguientes párrafos.



Modelo molecular del ion tiosulfato. El tiosulfato de sodio, antes llamado hiposulfito de sodio o **hipo**, es utilizado para "fijar" imágenes fotográficas y para extraer plata de los minerales, así como un antídoto en el envenenamiento por cianuro; como mordente en la industria del teñido, como agente blanqueador en una gran variedad de aplicaciones, como soluto en disoluciones sobresaturadas de empaques en caliente, y, por supuesto, como un agente analítico reductor. La acción del tiosulfato como fijador fotográfico se basa en su capacidad para formar complejos con la plata y, por lo tanto, para disolver el bromuro de plata no expuesto de la superficie de la película y papel fotográfico. El tiosulfato es utilizado frecuentemente como un agente para eliminar el cloro y hacer el agua de acuario más segura para los peces y otras formas de vida acuática.



20B.1 Disoluciones de hierro(II)

Las disoluciones de hierro(II) son preparadas fácilmente a partir de sulfato de hierro(II) y amonio (o sulfato ferroso amónico), $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (sal de Mohr), o a partir del estrechamente relacionado sulfato de etilendiamina, hierro(II), $FeC_2H_4(NH_3)_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (sal de Oesper). La oxidación del hierro(II) por el aire ocurre rápidamente en disoluciones neutras, pero es inhibida en presencia de ácidos, siendo las preparaciones más estables aquellas con una concentración de H_2SO_4 de alrededor de 0.5 M. Este tipo de disoluciones son estables durante tiempos no mayores que un día. Numerosos agentes oxidantes son determinados convenientemente mediante el tratamiento de la disolución del analito con un exceso medido de un estándar de hierro(II) seguido por una valoración inmediata del exceso con una disolución estándar de dicromato o cerio(IV) (véanse las secciones 20C.1 y 20C.2). Justo antes o justo después de que el analito es titulado, la proporción volumétrica entre el oxidante estándar y la disolución de hierro(II) es establecida al titular dos o tres alícuotas de hierro(II) con el oxidante. Este procedimiento ha sido aplicado en la determinación de peróxidos orgánicos; hidroxilamina; cromo(VI); cerio(IV); molibdeno(VI), y los iones nitrato, clorato y perclorato, así como en varios otros oxidantes (véanse, por ejemplo, los problemas 20.20 y 20.21).

20B.2 Tiosulfato de sodio

El ion tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) es un agente reductor moderadamente fuerte que ha sido utilizado en gran medida para determinar agentes oxidantes mediante un procedimiento indirecto en el cual el yodo es un intermediario. En presencia de yodo, el ion tiosulfato es oxidado cuantitativamente al ion tetrationato ($S_4O_6^{2-}$) de acuerdo con la semirreacción

$$2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2e^-$$

En la reacción con yodo, cada ion tiosulfato pierde un electrón.

La reacción cuantitativa con el yodo es única. Otros oxidantes pueden oxidar el ion tetrationato al ion sulfato.

El esquema utilizado para determinar los agentes oxidantes involucra la adición de un exceso no medido de yoduro de potasio a una disolución ligeramente ácida del analito. La reducción del analito produce una cantidad estequiométrica equivalente de yodo. El yodo liberado es titulado después con una disolución estándar de tiosulfato de sodio, $Na_2S_2O_3$: uno de los pocos agentes reductores que es estable a la oxidación del aire. Un ejemplo de este procedimiento es la determinación de hipoclorito de sodio en blanqueadores. Estas reacciones son

El tiosulfato de sodio es uno de los pocos agentes reductores que no son oxidados por el aire.

$$OCl^- + 2I^- + 2H^+ \rightarrow Cl^- + I_2 + H_2O \qquad \text{(exceso no medido de KI)}$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-} \qquad (20.1)$$

La conversión cuantitativa del ion tiosulfato en ion tetraionato mostrada en la ecuación 20.1 requiere un pH menor que 7. Si es necesario titular disoluciones fuertemente ácidas, la oxidación por el aire del yodo en exceso debe ser evitada al envolver la disolución con un gas inerte, como el dióxido de carbono o el nitrógeno.

Detección de los puntos finales en las valoraciones de yodo/tiosulfato

Una disolución de I_2 alrededor de 5×10^{-6} M presenta un color perceptible, el cual corresponde a menos de una gota de disolución de yodo 0.05 M en 100 mL. Por lo tanto, suponiendo que la disolución del analito es incolora, la desaparición del color del yodo puede funcionar como indicador en las valoraciones con tiosulfato de sodio.

Más a menudo, las valoraciones de yodo son realizadas con una suspensión de almidón como indicador. El tono azul profundo que se desarrolla en presencia de yodo se cree que surge de la absorción de yodo en la cadena helicoidal de la β-amilosa (véase la **figura 20.2**), un componente macromolecular de la mayoría de los almidones. La estrechamente relacionada α-amilosa forma un aducto rojo con el yodo. Esta reacción no se revierte con facilidad y, por lo tanto, es indeseable. En las disoluciones comerciales de *almidón* soluble, la fracción alfa ha sido removida para dejar mayoritariamente a la β-amilosa. Las disoluciones de indicador son preparadas con facilidad a partir de este producto.

Las suspensiones acuosas de almidón se descomponen en pocos días, en su mayor parte por la acción bacteriana. Los productos de descomposición tienden a interferir con las propiedades del indicador de la preparación y pueden también ser oxidados por el yodo. La velocidad de descomposición puede ser inhibida al preparar y almacenar el indicador bajo condiciones de esterilización y al añadir yoduro de mercurio(II) o cloroformo como bacteriostato. Quizá la alternativa más simple es preparar una suspensión reciente del indicador, la cual requiere solo unos minutos, el mismo día que será utilizada.

El almidón se descompone de forma irreversible en disoluciones que contienen grandes concentraciones de yodo. Por lo tanto, cuando se titulan disoluciones de yodo con el ion tiosulfato, como en la determinación indirecta de oxidantes, la adición de indicador es retardada hasta que el color de la disolución cambie de rojo-ocre a amarillo; en este punto, la valoración ha sido prácticamente completada. Cuando las disoluciones de tiosulfato son tituladas directamente con yodo, el indicador debe agregarse al inicio.

❮ El almidón experimenta descomposición en disoluciones con altas concentraciones de I_2. En valoraciones de exceso de I_2 con $Na_2S_2O_3$, la adición del indicador debe ser pospuesta hasta que la mayor parte del I_2 haya sido reducida.

Estabilidad de las disoluciones de tiosulfato de sodio

Aunque las disoluciones de tiosulfato de sodio son resistentes a la oxidación por parte del aire, estas tienden a descomponerse produciendo azufre y el ion hidrógeno sulfito (o bisulfito, o sulfito ácido):

$$S_2O_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HSO_3^- + S(s)$$

Las variables que afectan la velocidad de esta reacción incluyen el pH, la presencia de microorganismos, la concentración de la disolución, la presencia del ion cobre(II) y la exposición a la luz solar. Estas variables pueden provocar que la concentración de una disolución de tiosulfato cambie en un alto porcentaje en un periodo de unas cuantas semanas. La atención adecuada a los detalles producirá disoluciones que necesiten únicamente de nuevas estandarizaciones ocasionales. La velocidad de la reacción de descomposición aumenta de manera notable conforme la disolución se vuelve ácida.

❮ Cuando se añade tiosulfato de sodio a un medio fuertemente ácido, se desarrolla casi de inmediato una turbiedad como consecuencia de la precipitación de azufre elemental. Aun en una disolución neutra, esta reacción procede a tal velocidad que la disolución estándar del tiosulfato de sodio debe ser estandarizada de tanto en tanto de nuevo.

La causa más importante para la inestabilidad de disoluciones neutras o ligeramente alcalinas de tiosulfato son las bacterias que metabolizan el ion tiosulfato a iones sulfito y sulfato, así como el azufre elemental. Para minimizar este problema, se preparan disoluciones estándar del reactivo bajo condiciones de esterilización. La actividad bacteriana parece ser mínima en el intervalo de pH que va de 9 a 10, lo cual explica, al menos en parte, la gran estabilidad del reactivo bajo condiciones ligeramente alcalinas. La presencia de un bactericida, como cloroformo, benzoato de sodio o yoduro de mercurio(II), también disminuyen la velocidad de descomposición.

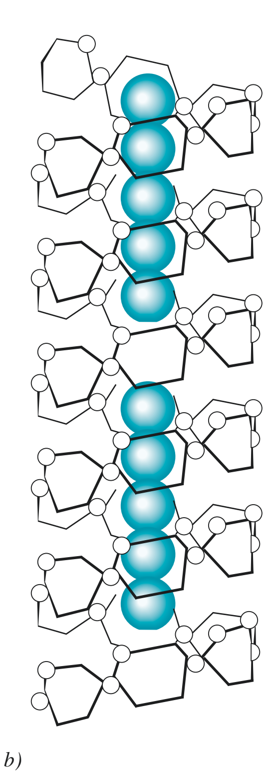
Estandarización de disoluciones de tiosulfato

El yodato de potasio es un excelente estándar primario para disoluciones de tiosulfato. En esta aplicación, cantidades que han sido pesadas del reactivo estándar primario se disuelven en agua que contiene un exceso de yoduro de potasio. Cuando esta mezcla se acidifica con un ácido fuerte, la reacción

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 3H_2O$$

$n > 1000$

a)



b)

Figura 20.2 Miles de moléculas de glucosa polimerizan para formar moléculas enormes de β-amilosa, como se muestra esquemáticamente en el inciso *a*. Las moléculas de β-amilosa tienden a mostrar una estructura helicoidal. Las especies químicas de yodo I_5^-, como se muestra en *b*, son incorporadas en la estructura de la hélice de amilasa. (Reimpreso (adaptado) con autorización de R. C. Teitelbaum, S. L. Ruby y T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 3322. Copyright 1980 American Chemical Society.)

ocurre de manera instantánea. El yoduro liberado es entonces titulado con la disolución de tiosulfato. La estequiometría de la reacción es

$$1 \text{ mol } IO_3^- = 3 \text{ mol } I_2 = 6 \text{ mol } S_2O_3^{2-}$$

EJEMPLO 20.1

Una disolución de tiosulfato de sodio fue estandarizada al disolver 0.1210 g de KIO_3 (2140.00 g/mol) en agua, adicionando un gran exceso de KI y acidificando con HCl. El yodo liberado requiere 41.64 mL de la disolución de tiosulfato para decolorar el complejo azul almidón/yodo. Calcule la concentración molar de $Na_2S_2O_3$.

Solución

$$\text{cantidad de } Na_2S_2O_3 = 0.1210 \text{ g } KIO_3 \times \frac{1 \text{ mmol } KIO_3}{0.21400 \text{ g } KIO_3} \times \frac{6 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}{\text{mmol } KIO_3}$$

$$= 3.3925 \text{ mmol } Na_2S_2O_3$$

$$c_{Na_2S_2O_3} = \frac{3.3925 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}{41.64 \text{ mL } Na_2S_2O_3} = 0.08147 \text{ M}$$

Otros estándares primarios para el tiosulfato de sodio son dicromato de potasio, bromato de potasio, hidrógeno yodato de potasio (o yodato ácido de potasio), hexacianoferrato(III) de potasio y cobre metálico. Todos estos compuestos liberan cantidades estequiométricas de yodo cuando son tratadas con un exceso de yoduro de potasio.

Aplicaciones de las disoluciones de tiosulfato de sodio

Numerosas sustancias pueden ser determinadas por métodos indirectos que involucran la valoración con tiosulfato de sodio. Las aplicaciones típicas están resumidas en la **tabla 20.2**.

TABLA 20.2
Algunas aplicaciones del tiosulfato de sodio como reductor

Analito	Semirreacción	Condiciones especiales
IO_4^-	$IO_4^- + 8H^+ + 7e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 4H_2O$	Disolución ácida
	$IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + H_2O$	Disolución neutra
IO_3^-	$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	Ácido fuerte
BrO_3^-, ClO_3^-	$XO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons X^- + 3H_2O$	Ácido fuerte
Br_2, Cl_2	$X_2 + 2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2X^-$	
NO_2^-	$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O$	
Cu^{2+}	$Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftharpoons CuI(s)$	
O_2	$O_2 + 4Mn(OH)_2(s) + 2H_2O \rightleftharpoons 4Mn(OH)_3(s)$	Disolución básica
	$Mn(OH)_3(s) + 3H^+ + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 3H_2O$	Disolución ácida
O_3	$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	
Peróxido orgánico	$ROOH + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons ROH + H_2O$	

20C APLICACIÓN DE AGENTES OXIDANTES ESTÁNDAR

La **tabla 20.3** resume las propiedades de cinco de los reactivos oxidantes volumétricos más utilizados. Observe que los potenciales estándar para estos reactivos varían de 0.5 a 1.5 V. La selección de alguno de ellos depende de la fuerza del analito como agente reductor, de la velocidad de reacción entre oxidante y analito, de la estabilidad de las disoluciones del oxidante estándar, del costo y disponibilidad de un indicador satisfactorio.

20C.1 Oxidantes fuertes: permanganato de potasio y cerio(IV)

Las disoluciones del ion permanganato y del ion cerio(IV) son reactivos oxidantes fuertes cuyas aplicaciones son muy similares entre sí. Las semirreacciones para ambos son

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^0 = 1.51\ V$$

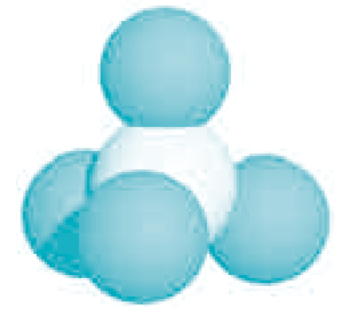
$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^0 = 1.44\ V(H_2SO_4\ 1\ M)$$

El potencial formal mostrado para la reducción del cerio(IV) es para disoluciones de ácido sulfúrico 1 M. En ácido perclórico 1 M y ácido nítrico 1 M, los potenciales son 1.70 y 1.61 V, respectivamente. Las disoluciones de cerio(IV) en los dos últimos ácidos no son muy estables y, por lo tanto, su aplicación es limitada.

La semirreacción representada para el ion permanganato ocurre solo en disoluciones con concentraciones del ácido fuerte mayores que 0.1 M. En medios menos ácidos, el producto puede ser Mn(III), Mn(IV) o Mn(VI), dependiendo de las condiciones.

Comparación de dos reactivos

Las fuerzas oxidantes de disoluciones de permanganato y de cerio(IV) son comparables para todos los propósitos prácticos. Sin embargo, las disoluciones de cerio(IV) en ácido



Modelo molecular del ion permanganato, MnO_4^-. Además de su uso como reactivo analítico, normalmente en la forma de su sal de potasio, el permanganato es muy útil en la síntesis de química orgánica como un agente oxidante. Es utilizado como agente blanqueador para grasas, aceites, algodón, seda y otras fibras. También ha sido utilizado como antiséptico y antiinfeccioso y como componente de equipos de sobrevivencia al aire libre, así como para destruir la materia orgánica en estanques de peces, en la fabricación de placas de circuito impresas, para neutralizar los efectos del pesticida rotenona y para limpiar los gases de combustión en la determinación de mercurio. El permanganato de potasio sólido reacciona violentamente con la materia orgánica, efecto que es explotado a menudo como una demostración en los cursos de química general. Para explorar estos y otros usos del permanganato, utilice un navegador web y busque *usos del permanganato*.

TABLA 20.3

Algunos oxidantes comunes utilizados como disoluciones estándar

Reactivo y fórmula	Producto de la reducción	Potencial estándar, V	Estandarizado con	Indicador*	Estabilidad†
Permanganato de potasio, $KMnO_4$	Mn^{2+}	1.51‡	$Na_2C_2O_4$, Fe, As_2O_3	MnO_4^-	*b)*
Bromato de potasio, $KBrO_3$	Br^-	1.44‡	$KBrO_3$	1)	*a)*
Cerio(IV), Ce^{4+}	Ce^{3+}	1.44‡	$Na_2C_2O_4$, Fe, As_2O_3	2)	*a)*
Dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$	Cr^{3+}	1.33‡	$K_2Cr_2O_7$, Fe	3)	*a)*
Yodo, I_2	I^-	0.536‡	$BaS_2O_3 \cdot H_2O$, $Na_2S_2O_3$	almidón	*c)*

*1) α-naftoflavona; 2) complejo 1,10-fenantrolina-hierro(II) (ferroína); y 3) ácido difenilaminosulfónico.
†*a)* indefinidamente estable; *b)* moderadamente estable, requiere estandarización periódica; y *c)* hasta cierto punto inestable, requiere estandarización frecuente.
‡$E^{0'}$ en H_2SO_4 1 M.

sulfúrico, son estables indefinidamente, pero las disoluciones de permanganato se descomponen poco a poco y, por lo tanto, requieren estandarizaciones ocasionales. Además, las disoluciones de cerio(IV) en ácido sulfúrico no oxidan al ion cloruro y pueden ser empleadas para titular disoluciones de analitos en ácido clorhídrico. En contraste, el ion permanganato no puede utilizarse con disoluciones de ácido clorhídrico, a menos que se tomen cuidados especiales para evitar la oxidación lenta del ion cloruro que conduce al consumo excesivo del reactivo estándar. Una ventaja adicional del cerio(IV) es que hay disponible una sal estándar primaria, lo cual hace posible la preparación de disoluciones estándar.

A pesar de estas ventajas de las disoluciones de cerio sobre las disoluciones de permanganato, las últimas son más ampliamente utilizadas. Una razón para ello es el color de las disoluciones de permanganato, el cual es suficientemente intenso para funcionar como indicador en valoraciones. Una segunda razón para la popularidad de las disoluciones de permanganato es su bajo costo. El costo de 1 L de una disolución de $KMnO_4$ 0.02 M es de alrededor de una décima parte de lo que cuesta 1 L de una disolución de Ce(IV) de fuerza comparable (1/100X si se utiliza una disolución estándar primaria). Otra desventaja de las disoluciones de cerio(IV) es su tendencia a formar precipitados de sales básicas en disoluciones de ácido fuerte que son menores que 0.1 M.

Detección de los puntos finales

Una propiedad útil de una disolución de permanganato de potasio es su intenso color púrpura, el cual es suficiente para funcionar como indicador para la mayoría de las valoraciones. Con tan solo agregar entre 0.01 a 0.02 mL de una disolución de permanganato 0.2 M a 100 mL de agua, se puede percibir el color púrpura de la disolución resultante. Si la disolución está muy diluida, el ácido difenilamino sulfónico o el complejo fenantrolina-hierro(II) (véase la tabla 19.3) proporcionan un punto final mejor definido.

El punto final del permanganato no es permanente porque los iones permanganato en exceso reaccionan lentamente con la alta concentración relativa de iones manganeso(II) presentes al punto final, de acuerdo con la reacción

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons 5MnO_2(s) + 4H^+$$

La constante de equilibrio químico para esta reacción es de alrededor de 10^{47}, lo cual indica que la concentración de equilibrio químico del ion permanganato es increíblemente baja aun en medios muy ácidos. Por fortuna, la velocidad a la cual la reacción se aproxima al equilibrio químico es tan lenta que el punto final se desvanece solo gradualmente en un periodo de unos 30 segundos.

Las disoluciones de cerio(IV) son amarillo-naranja, pero el color no es tan intenso para funcionar como indicador en las valoraciones. Hay varios indicadores de oxidación/reducción disponibles para valoraciones con disoluciones estándar de cerio(IV). La más utilizada es el complejo 1,10-fenantrolina o uno de sus derivados sustituidos (véase la tabla 19.3).

Preparación y estabilidad de disoluciones estándar

Las disoluciones acuosas de permanganato no son completamente estables por la oxidación del agua:

$$4MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 4MnO_2(s) + 3O_2(g) + 4OH^-$$

Aunque la constante de equilibrio químico para esta reacción indica que los productos son preferidos, las disoluciones de permanganato, cuando se preparan de forma adecuada,

son razonablemente estables porque la reacción de descomposición es lenta; es catalizada por la luz, calor, ácidos, bases, manganeso(II) y dióxido de manganeso.

Es posible preparar disoluciones moderadamente estables del ion permanganato si los efectos de estos catalizadores, en particular del dióxido de manganeso, son minimizados. El dióxido de manganeso es un contaminante aun en el permanganato de potasio sólido de mayor grado de pureza. Además, este compuesto se forma en disoluciones recién preparadas del reactivo como consecuencia de la reacción del ion permanganato con la materia orgánica y polvo presentes en el agua utilizada para preparar la disolución. La eliminación del dióxido de manganeso por filtración antes de la estandarización aumenta notablemente la estabilidad de las disoluciones de permanganato. Antes de la filtración, la disolución del reactivo se deja reposar durante unas 24 horas o se calienta durante un breve periodo para acelerar la oxidación de las especies químicas orgánicas generalmente presentes en pequeñas cantidades en el agua destilada y desionizada. No puede utilizarse papel para filtrar porque el ion permanganato reacciona con él para formar dióxido de manganeso adicional.

❮ Las disoluciones de permanganato son moderadamente estables cuando están libres de dióxido de manganeso y cuando son almacenadas en un contenedor oscuro.

Las disoluciones estandarizadas de permanganato deben ser almacenadas en la oscuridad. Se requiere filtrar y estandarizar de nuevo si se detecta algún sólido en la disolución o en las paredes del frasco de almacenamiento. En cada evento, la realización de una nueva estandarización cada semana o cada dos semanas es una buena medida de precaución. Las disoluciones que contienen permanganato estándar en exceso nunca deben ser calentadas porque se descomponen por oxidación del agua. Esta descomposición no puede ser compensada por ninguna determinación en blanco. Es posible titular sin error disoluciones calientes y ácidas de reductores con permanganato si el reactivo es añadido lo suficientemente lento para que no se acumulen grandes excesos.

ARTÍCULO 20.1

Determinación de especies químicas de cromo en muestras de agua

El cromo es un metal importante para monitorear en muestras ambientales. No solo la cantidad total de cromo es de interés, sino que también es muy importante el estado de oxidación en el cual se encuentre el metal. En el agua, el cromo puede existir como las especies químicas Cr(III) o Cr(VI). El Cr(III) es un nutriente esencial y no es tóxico. Sin embargo, el Cr(VI) es un conocido carcinógeno. Por lo tanto, la determinación de la cantidad de cromo en cada uno de estos estados de oxidación es a menudo de mayor interés que la cantidad total del metal. Existen varios métodos disponibles para determinar Cr(VI) de manera selectiva. Uno de los más populares utiliza la oxidación del reactivo 1,5-difenilcarbohidrazida (difenilcarbazida) por Cr(VI) en disolución ácida. La reacción produce un quelato de Cr(III) y difenilcarbazida de color rojo-púrpura que puede ser monitoreado colorimétricamente. La reacción directa del Cr(III) mismo y del reactivo es tan lenta que esencialmente solo se cuantifica el Cr(VI). Para determinar Cr(III), la muestra es oxidada con exceso de permanganato en disolución alcalina para convertir todo el Cr(III) en Cr(VI). El exceso de oxidante es destruido con azida de sodio. Se realiza una nueva medición colorimétrica que ahora determina la cantidad total de cromo (el Cr(VI) original más aquel formado por la oxidación del Cr(III)). La cantidad de Cr(III) presente se obtiene entonces al sustraer la cantidad de Cr(VI) obtenida en la medición original a partir de la cantidad total de cromo obtenida después de la oxidación por permanganato. Observe que en esta instancia el permanganato es utilizado como un agente oxidante auxiliar.

El cromo ha sido apreciado durante mucho tiempo por su belleza como revestimiento sobre otros metales (véase la fotografía) y por sus propiedades anticorrosivas en el acero inoxidable y otras aleaciones. En cantidades traza, el cromo(III) es un nutriente esencial. El cromo(IV) en la forma de dicromato de sodio es utilizado ampliamente en disolución acuosa como un inhibidor de la corrosión en procesos industriales a gran escala. Para más detalles acerca del cromo, véase la nota al margen en la página 523.


© Don Conrard/CORBIS

EJEMPLO 20.2

Describa cómo prepararía 2.0 L de una disolución de KMNO4 (158.03 g/mol) aproximadamente 0.010 M.

Solución

$$\text{masa de KMnO}_4 \text{ necesario} = 2.0 \text{ L} \times 0.010 \frac{\text{mol KMnO}_4}{\text{L}} \times 158.03 \frac{\text{g KMnO}_4}{\text{mol KMnO}_4}$$

$$= 3.16 \text{ g KMnO}_4$$

Disuelva alrededor de 3.2 g de $KMnO_4$ en un poco de agua. Después de completar la disolución, agregue agua hasta alcanzar un volumen de 2.0 L. Caliente la disolución hasta hervir durante un periodo corto y déjela reposar hasta que se enfríe. Filtre a través de un crisol de filtración de vidrio y almacene en un frasco oscuro.

Los compuestos más utilizados para la preparación de disoluciones de cerio(IV) están enlistadas en la **tabla 20.4**. Hay un estándar primario de nitrato de amonio cérico disponible en el mercado y puede ser utilizado para preparar disoluciones estándar del catión directamente por masa. Es más frecuente el uso del reactivo grado analítico nitrato de amonio y cerio(IV), o hidróxido cérico, para preparar disoluciones que son estandarizadas posteriormente, porque este es menos costoso. En cada caso, el reactivo es disuelto en una

TABLA 20.4

Compuestos analíticos útiles de cerio(IV)

Nombre	Fórmula	Masa molar
Nitrato de amonio y cerio(IV)	$Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$	548.2
Sulfato de amonio y cerio(IV)	$Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$	632.6
Hidróxido de cerio(IV)	$Ce(OH)_4$	208.1
Hidrógeno sulfato de cerio(IV)	$Ce(HSO_4)_4$	528.4

disolución por lo menos 0.1 M de ácido sulfúrico para evitar la precipitación de sales básicas. Las disoluciones de cerio(IV) en ácido sulfúrico son notablemente estables y pueden ser almacenadas durante meses o calentadas a 100 °C durante periodos prolongados sin que experimenten cambios en la concentración.

Estandarización de las disoluciones de permanganato y Ce(IV)

El oxalato de sodio es un estándar primario ampliamente utilizado. En disoluciones ácidas, el ion oxalato es convertido en un ácido no disociado. Por lo tanto, su reacción con el permanganato puede describirse por

$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2(g) + 8H_2O$$

La reacción entre el ion permanganato y el ácido oxálico es compleja y procede lentamente aun a temperaturas elevadas, a menos que el manganeso(II) esté presente como catalizador. Por lo tanto, cuando se agregan los primeros mililitros del estándar de permanganato a una disolución caliente de ácido oxálico, se requieren de varios segundos antes de que el color del permanganato desaparezca. Sin embargo, conforme la concentración de manganeso(II) aumenta, la reacción procede más y más rápido como resultado de la **autocatálisis**.

La **autocatálisis** es un tipo de catálisis en la cual el producto de una reacción cataliza la misma reacción. Este fenómeno provoca que la velocidad de reacción aumente conforme ésta ocurre.

Se ha observado que, cuando las disoluciones de oxalato de sodio se titulan a temperaturas de entre 60 y 90 °C, el consumo de permanganato es de entre 0.1 y 0.4% menos que el teórico, probablemente a causa de la oxidación por parte del aire de una fracción del ácido oxálico. Este pequeño error puede eliminarse al agregar entre 90 a 95% del permanganato a una disolución fría del oxalato. Después de que el permanganato agregado sea completamente consumido (como lo indica la desaparición del color), la disolución es calentada a alrededor de 60 °C y titulada hasta alcanzar un color rosa que persiste durante unos 30 segundos. La desventaja de este procedimiento es que requiere conocimiento previo de la concentración aproximada de la disolución de permanganato para que pueda agregarse un volumen inicial adecuado. Para la mayoría de los propósitos, la valoración directa de la disolución caliente de ácido oxálico es adecuada (normalmente entre 0.2 y 0.3%). Si se requiere mayor exactitud, una valoración directa de la disolución caliente de una porción del estándar primario puede ser seguida por la valoración de dos o tres porciones en las cuales la disolución no es calentada hasta el final.

El oxalato de sodio es usado ampliamente también para estandarizar disoluciones de Ce(IV). La reacción entre Ce^{4+} y $H_2C_2O_4$ es

$$2Ce^{4+} + H_2C_2O_4 \rightarrow 2Ce^{3+} + 2CO_2(g) + 2H^+$$

Las disoluciones de $KMnO_4$ y Ce^{4+} pueden ser también estandarizadas con un alambre electrolítico de hierro o con yoduro de potasio.

Las estandarizaciones de cerio(IV) contra oxalato de sodio son realizadas normalmente a 50 °C en una disolución de ácido clorhídrico que contiene monocloruro de yodo como catalizador.

Uso de disoluciones de permanganato de potasio y cerio(IV)

EJEMPLO 20.3

Desea estandarizar la disolución del ejemplo 20.2 contra un estándar primario de $Na_2C_2O_4$ (134.00 g/mol). Si quiere utilizar entre 30 y 45 mL del reactivo para la estandarización, ¿qué intervalo de masas del estándar primario debe pesar?

(continúa)

Solución

Para una valoración de 30 mL,

$$\text{cantidad de } KMnO_4 = 30 \text{ mL } KMnO_4 \times 0.010 \frac{\text{mmol } KMnO_4}{\text{mL } KMnO_4}$$

$$= 0.30 \text{ mmol } KMnO_4$$

$$\text{masa de } Na_2C_2O_4 = 0.30 \text{ mmol } KMnO_4 \times \frac{5 \text{ mmol } Na_2C_2O_4}{2 \text{ mmol } KMnO_4}$$

$$\times\ 0.134 \frac{\text{g } Na_2C_2O_4}{\text{mmol } Na_2C_2O_4}$$

$$= 0.101 \text{ g } Na_2C_2O_4$$

Procediendo de la misma forma, encontramos que para 45 mL de valoración,

$$\text{masa de } Na_2C_2O_4 = 45 \times 0.010 \times \frac{5}{2} \times 0.134 = 0.151 \text{ g } Na_2C_2O_4$$

Por lo tanto, debe pesar muestras de entre 0.10 y 0.15 g del estándar primario.

EJEMPLO 20.4

Una muestra de 0.1278 g de estándar primario de $Na_2C_2O_4$ requiere exactamente 33.31 mL de la disolución de permanganato descrita en el ejemplo 20.2 para alcanzar el punto final. ¿Cuál es la concentración molar del reactivo de $KMnO_4$?

Solución

$$\text{cantidad de } Na_2C_2O_4 = 0.1278 \text{ g } Na_2C_2O_4 \times \frac{1 \text{ mmol } Na_2C_2O_4}{0.13400 \text{ g } Na_2C_2O_4}$$

$$= 0.95373 \text{ mmol } Na_2C_2O_4$$

$$c_{KMnO_4} = 0.95373 \text{ mmol } Na_2C_2O_4 \times \frac{2 \text{ mmol } KMnO_4}{5 \text{ mmol } Na_2C_2O_4} \times \frac{1}{33.31 \text{ mL } KMnO_4}$$

$$= 0.01145 \text{ M}$$

La **tabla 20.5** enlista algunas de las aplicaciones de las disoluciones de permanganato de potasio y cerio(IV) para la determinación volumétrica de especies químicas inorgánicas. Ambos reactivos también han sido empleados para la determinación de compuestos orgánicos con grupos funcionales oxidables.

TABLA 20.5

Algunas aplicaciones de las disoluciones de permanganato de potasio y cerio(IV)

Sustancia buscada	Semirreacción	Condiciones
Sn	$Sn^{2+} + \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e^-$	Prerreducción con Zn
H_2O_2	$H_2O_2 \rightleftharpoons O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$	
Fe	$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$	Prerreducción con $SnCl_2$ o con un reductor de Jones o de Walden
$Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-} + e^-$	
V	$VO^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons V(OH)_4^+ + 2H^+ + e^-$	Prerreducción con amalgama de Bi o SO_2
Mo	$Mo^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons MoO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^-$	Prerreducción con un reductor de Jones
W	$W^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons WO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^-$	Prerreducción con Zn o Cd
U	$U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$	Prerreducción con un reductor de Jones
Ti	$Ti^{3+} + H_2O \rightleftharpoons TiO^{2+} + 2H^+ + e^-$	Prerreducción con un reductor de Jones
$H_2C_2O_4$	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	
Mg, Ca, Zn, Co, Pb, Ag	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	Oxalatos metálicos escasamente solubles filtrados, lavados y disueltos en ácido; ácido oxálico liberado titulado
HNO_2	$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 3H^+ + 2e^-$	Tiempo de reacción 15 min; exceso de $KMnO_4$ titulada por retroceso
K	$K_2NaCo(NO_2)_6 + 6H_2O \rightleftharpoons Co^{2+} + 6NO_3^- + 12H^+ + 2K^+ + Na^+ + 11e^-$	Precipitado como $K_2NaCo(NO_2)_6$; filtrado y disuelto en $KMnO_4$; exceso de $KMnO_4$ titulado por retroceso
Na	$U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$	Precipitado como $NaZn(UO_2)_3(OAc)_9$; filtrado, lavado, disuelto; el U es determinado como se explicó anteriormente

EJEMPLO 20.5

Las disoluciones acuosas que contienen aproximadamente 3% (p/p) de H_2O_2 se venden en farmacias como desinfectantes. Sugiera un método para determinar el contenido de peróxido en una preparación de ese tipo utilizando la disolución estándar descrita en los ejemplos 20.3 y 20.4. Suponga que desea utilizar entre 30 y 45 mL del reactivo para una valoración. La reacción es

$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Solución

La cantidad de $KMnO_4$ en 35 a 45 mL del reactivo está entre

$$\text{cantidad de } KMnO_4 = 35 \cancel{\text{mL } KMnO_4} \times 0.01145 \frac{\text{mmol } KMnO_4}{\cancel{\text{mL } KMnO_4}}$$

$$= 0.401 \text{ mmol } KMnO_4$$

y

$$\text{cantidad de } KMnO_4 = 45 \times 0.01145 = 0.515 \text{ mmol } KMnO_4$$

La cantidad de H_2O_2 consumida por 0.401 mmol de $KMnO_4$ es

$$\text{cantidad de } H_2O_2 = 0.401 \cancel{\text{mmol } KMnO_4} \times \frac{5 \text{ mmol } H_2O_2}{2 \cancel{\text{mmol } KMnO_4}} = 1.00 \text{ mmol } H_2O_2$$

y

$$\text{cantidad de } H_2O_2 = 0.515 \times \frac{5}{2} = 1.29 \text{ mmol } H_2O_2$$

(continúa)

Por lo tanto, necesitamos tomar muestras que contengan entre 1.00 y 1.29 mmol de H_2O_2.

$$\text{masa de la muestra} = 1.00\ \cancel{\text{mmol}\ H_2O_2} \times 0.03401\ \frac{\text{g}\ \cancel{H_2O_2}}{\cancel{\text{mmol}\ H_2O_2}} \times \frac{100\ \text{g muestra}}{3\ \text{g}\ \cancel{H_2O_2}}$$

$$= 1.1\ \text{g muestra}$$

a

$$\text{masa de la muestra} = 1.29 \times 0.03401 \times \frac{100}{3} = 1.5\ \text{g muestra}$$

Por lo tanto, las muestras deben pesar entre 1.1 y 1.5 g. Estas deben ser diluidas entre 75 y 100 mL con agua y acidificadas ligeramente con H_2SO_4 diluido antes de la valoración.

ARTÍCULO 20.2

Antioxidantes[4]

La oxidación puede tener efectos deletéreos sobre las células y tejidos del cuerpo humano. Hay evidencia suficiente que indica que las especies químicas reactivas oxígeno y nitrógeno –como el ion superóxido O_2^-, el radical hidróxido OH·, el radical peróxilo RO_2·, los radicales alcoxilo RO·, el óxido nítrico NO· y el dióxido de nitrógeno NO_2·, dañan las células y otros componentes del cuerpo. Un grupo de compuestos conocidos como antioxidantes pueden ayudar a contrarrestar la influencia de las especies químicas reactivas de oxígeno y nitrógeno. Los antioxidantes son agentes reductores que son fácilmente oxidados y que pueden proteger de la oxidación a otros compuestos del cuerpo. Entre los antioxidantes típicos se encuentran las vitaminas A, C y E; minerales, como selenio, y hierbas, como ginkgo, romero y cardo.

Se han propuesto varios mecanismos para explicar el mecanismo de acción de los antioxidantes. En primer lugar, la presencia de antioxidantes puede resultar en la disminución de la formación de especies químicas reactivas de oxígeno y nitrógeno. Los antioxidantes pueden también atrapar o reaccionar con las especies químicas reactivas o con sus precursores. La vitamina E es un ejemplo de este último tipo de comportamiento porque inhibe la oxidación de lípidos al reaccionar con los radicales intermedios generados a partir de ácidos grasos poliinsaturados. Algunos antioxidantes pueden unir iones metálicos que son necesarios para catalizar la formación de oxidantes reactivos. Otros antioxidantes pueden reparar el daño oxidativo causado a las biomoléculas o pueden influir en las enzimas que catalizan los mecanismos de reparación.

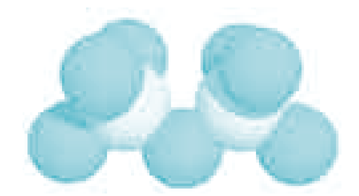
Se cree que la vitamina E, o α-tocoferol, detiene el desarrollo de la arterioesclerosis, acelera la reparación de heridas y protege al tejido de los pulmones de los contaminantes inhalados. Puede también reducir el riesgo de enfermedades del corazón y envejecimiento prematuro de la piel. Los investigadores sospechan que la vitamina E tiene muchos otros efectos benéficos que van desde la disminución de la artritis reumatoide hasta la prevención de cataratas. La mayoría de nosotros obtenemos la vitamina E a partir de nuestra dieta, por lo cual no requerimos suplementos alimenticios. Los vegetales de hojas verde oscuro, nueces, aceites vegetales, pescados y mariscos, huevo y aguacate son alimentos ricos en vitamina E.



Modelo molecular de la vitamina E.

[4]B. Halliwell, *Nutr. Rev.*, **1997**, *55*(1), S44, DOI: 10.1111/j.1753-4887.1997.tb06100.x.

El selenio tiene propiedades antioxidantes que complementan aquellas de la vitamina E. Es un elemento requerido por varias enzimas que eliminan especies químicas oxidantes reactivas. El metal es importante para la función inmune y para neutralizar algunos metales pesados tóxicos. También puede ayudar a aliviar enfermedades del corazón y algunos tipos de cáncer. Algunas fuentes efectivas de selenio en la dieta son los granos enteros, espárragos, ajo, huevo, champiñones, carne magra, y pescados y mariscos. Generalmente, las cantidades suficientes de selenio para una buena salud son proporcionadas por la dieta. Deben ingerirse suplementos alimenticios solo si son prescritos por un médico porque las altas dosis pueden ser tóxicas.



Modelo molecular del ion dicromato. Durante muchos años, el dicromato en su forma de sal de amonio, potasio o sodio fue utilizado en casi todas las áreas de la química como un poderoso agente oxidante. Además de su uso como estándar primario en química analítica, ha sido utilizado como un agente oxidante en síntesis de química orgánica; como pigmento en las industrias de la pintura, de colorantes y fotográfica; como agente blanqueador y como un inhibidor de la corrosión. La disolución de ácido crómico hecha a partir de dicromato de sodio y ácido sulfúrico alguna vez fue utilizada para limpiar exhaustivamente el material de vidrio. El dicromato ha sido utilizado como reactivo analítico en el alcoholímetro; pero en años recientes estos dispositivos han sido sustituidos por analizadores basados en la absorción de radiación infrarroja. Las primeras fotografías a color utilizaban los colores producidos por compuestos de cromo en el proceso conocido como goma bicromatada, pero este proceso ha sido reemplazado por procesos basados en bromuro de plata. El uso en general de compuestos de cromo y en particular del dicromato ha disminuido en la última década porque se han encontrado pruebas que indican que los compuestos de cromo son carcinógenos. A pesar del daño que causan, varios millones de libras de compuestos de cromo son fabricados y consumidos por la industria cada año. Antes de utilizar dicromato en el laboratorio, lea la hoja de seguridad del reactivo, vea los temas en línea para este capítulo y revise sus propiedades químicas, toxicológicas y carcinógenas. Observe todas las precauciones recomendadas para el manejo de esta útil sustancia, pero potencialmente peligrosa, ya sea en su forma sólida o en disolución.

20C.2 Dicromato de potasio

En sus aplicaciones analíticas, el ion dicromato es reducido al ion verde cromo(III):

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^0 = 1.33 \text{ V}$$

Las valoraciones de dicromato son realizadas generalmente en disoluciones de ácido clorhídrico o sulfúrico alrededor de 1 M. En estos medios, el potencial formal para la semirreacción es de entre 1.0 a 1.1 V.

Las disoluciones de dicromato de potasio son estables indefinidamente, pueden ser hervidas sin descomponerse y no reaccionan con el ácido clorhídrico. Además, los reactivos estándares primarios están disponibles comercialmente y a un costo accesible. Las desventajas del dicromato de potasio con respecto al cerio(IV) y a los iones permanganato son su bajo potencial de electrodo y la lentitud de su reacción con determinados agentes reductores.

Preparación de disoluciones de dicromato

Para la mayoría de los propósitos, el dicromato de potasio grado analítico es suficientemente puro para permitir la preparación directa de disoluciones estándar, el sólido es secado simplemente a entre 150 y 200 ºC antes de ser pesado.

El color naranja de la disolución de dicromato no es suficientemente intenso para utilizarlo en la detección del punto final. Sin embargo, el ácido difenilamino sulfónico (véase la tabla 19.3) es un excelente indicador para las valoraciones con este reactivo. La forma oxidada del indicador es violeta y su forma reducida es esencialmente incolora; por lo tanto, el cambio de color observado en una valoración directa es del cromo(III) verde al violeta.

Aplicación de las disoluciones de dicromato de potasio

El uso principal del dicromato es para la valoración volumétrica de hierro(II) basada en la reacción

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

A menudo esta valoración se realiza en presencia de concentraciones moderadas de ácido clorhídrico.

La reacción del dicromato con hierro(II) ha sido utilizada ampliamente para la determinación indirecta de una gran variedad de agentes oxidantes. En estas aplicaciones, un exceso medido de una disolución de hierro(II) se agrega a una disolución ácida del analito. El exceso de hierro(II) es posteriormente titulado por retroceso con un estándar de

❮ Las disoluciones estándar de $K_2Cr_2O_7$ tienen la increíble ventaja de que son estables indefinidamente y que el HCl no las oxida. Además, el reactivo grado estándar primario no es costoso y está disponible en el comercio.

dicromato de potasio (véase la sección 20B.1). La estandarización de la disolución de hierro(II) por valoración con el dicromato es realizada al mismo tiempo que su determinación porque las disoluciones de hierro(II) tienden a ser oxidadas por el aire. Este método ha sido aplicado en la determinación de nitrato, clorato, permanganato y iones dicromato, así como peróxidos orgánicos y varios otros agentes oxidantes.

EJEMPLO 20.6

Una muestra de 5.00 mL de brandy fue diluida en 1.000 L en un matraz volumétrico. El etanol (C_2H_5OH) en una alícuota de 25.00 mL de la disolución diluida fue destilado en 50.00 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.02000 M y oxidado a ácido acético con calentamiento:

$$3C_2H_5OH + 2Cr_2O_7^{2-} + 16H^+ \rightarrow 4Cr^{3+} + 3CH_3COOH + 11H_2O$$

Después de enfriar, se agregaron 20.00 mL de Fe^{2+} 0.1253 M en el matraz. El exceso de Fe^{2+} fue titulado posteriormente con 7.46 mL del estándar de $K_2Cr_2O_7$ al punto final del ácido difenilamino sulfónico. Calcule el porcentaje (p/v) de C_2H_5OH (46.07 g/mol) en el brandy.

Solución

cantidad total de $K_2Cr_2O_7$

$$= (50.00 + 7.46)\ \cancel{\text{mL } K_2Cr_2O_7} \times 0.02000\ \frac{\text{mmol } K_2Cr_2O_7}{\cancel{\text{mL } K_2Cr_2O_7}}$$

$$= 1.1492 \text{ mmol } K_2Cr_2O_7$$

cantidad de $K_2Cr_2O_7$ consumida por Fe^{2+}

$$= 20.00\ \cancel{\text{mL } Fe^{2+}} \times 0.1253\ \frac{\cancel{\text{mmol } Fe^{2+}}}{\cancel{\text{mL } Fe^{2+}}} \times \frac{1 \text{ mmol } K_2Cr_2O_7}{6\ \cancel{\text{mmol } Fe^{2+}}}$$

$$= 0.41767 \text{ mmol } K_2Cr_2O_7$$

cantidad de $K_2Cr_2O_7$ consumida por $C_2H_5OH = (1.1492 - 0.41767)$ mmol $K_2Cr_2O_7$

$$= 0.73153 \text{ mmol } K_2Cr_2O_7$$

masa de C_2H_5OH

$$= 0.73153\ \cancel{\text{mmol } K_2Cr_2O_7} \times \frac{3\ \cancel{\text{mmol } C_2H_5OH}}{2\ \cancel{\text{mmol } K_2Cr_2O_7}} \times 0.04607\ \frac{\text{g } C_2H_5OH}{\cancel{\text{mmol } C_2H_5OH}}$$

$$= 0.050552 \text{ g } C_2H_5OH$$

$$\text{porcentaje de } C_2H_5OH = \frac{0.050552 \text{ g } C_2H_5OH}{5.00 \text{ mL de muestra} \times 25.00\ \cancel{\text{mL}}/1000\ \cancel{\text{mL}}} \times 100\%$$

$$= 40.4\%\ C_2H_5OH$$

20C.3 Yodo

El yodo es un agente oxidante débil que se utiliza sobre todo para la determinación de reductores fuertes. La descripción más exacta de la semirreacción para el yodo en esta aplicación es

$$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^- \qquad E^0 = 0.536 \text{ V}$$

donde I_3^- es el ion triyoduro.

Las disoluciones estándar de yodo tienen una aplicación relativamente limitada con respecto a la de otros oxidantes que describimos antes debido a que su potencial de electrodo es mucho menor. Sin embargo, en ocasiones este potencial bajo es una ventaja porque provee un grado de selectividad que hace posible la determinación de agentes reductores fuertes en presencia de otros débiles. Una ventaja importante del yodo es la disponibilidad de un indicador muy sensible y reversible para las valoraciones. Por otra parte, las disoluciones de yodo carecen de estabilidad y deben ser reestandarizadas con regularidad.

Propiedades de las disoluciones de yodo

El yodo no es muy soluble en agua (0.001 M). Para preparar disoluciones con concentraciones analíticas útiles del elemento, el yodo es disuelto por lo general en disoluciones moderadamente concentradas de yoduro de potasio. En este medio, el yodo es en forma razonable soluble como consecuencia de la reacción

$$I_2(s) + I^- \rightleftharpoons I_3^- \qquad K = 7.1 \times 10^2$$

Las disoluciones preparadas para disolver yodo en una disolución concentrada de yoduro de potasio son llamadas *disoluciones de triyoduro*. Sin embargo, en la práctica son frecuentemente denominadas *disoluciones de yodo* porque esta terminología considera el comportamiento estequiométrico de estas disoluciones ($I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$)

El yodo solo se disuelve muy lentamente en disoluciones de yoduro de potasio, en particular si la concentración de yoduro es baja. Para asegurar la disolución completa, el yodo siempre es disuelto en un pequeño volumen de yoduro de potasio concentrado; debe tenerse cuidado para evitar la dilución de la disolución concentrada hasta que los últimos restos del yodo sólido hayan desaparecido. De otra forma, la concentración de la disolución diluida aumentará con el transcurso del tiempo. Este problema se evita al filtrar la disolución a través de un crisol de vidrio sinterizado antes de la estandarización.

Las disoluciones de yodo carecen de estabilidad por varias razones; una de ellas es la volatilidad del soluto. La pérdida de yodo en un vaso abierto ocurre en un periodo relativamente breve aun en presencia de un exceso del ion yoduro. Además, el yodo ataca lentamente a la mayoría de los materiales orgánicos. Por lo tanto, los tapones de corcho y goma no deben utilizarse para cerrar frascos que contengan al reactivo y deben tomarse precauciones especiales para proteger las disoluciones estándar del contacto con polvos y vapores orgánicos.

El ion yoduro también es oxidado por el aire, lo cual causa cambios en la concentración de la disolución de yodo:

$$4I^- + O_2(g) + 4H^+ \rightarrow 2I_2 + 2H_2O$$

En contraste con los otros efectos, esta reacción provoca que la concentración de yodo aumente. La oxidación del aire es promovida por ácidos, calor y luz.

Estandarización y uso de disoluciones de yodo

Las disoluciones de yodo pueden estandarizarse usando como referencia ya sea tiosulfato de sodio anhidro o de tiosulfato de bario monohidrato; ambos están disponibles comercialmente. La reacción del yodo y el tiosulfato se discute en detalle en la sección 20B.2. A menudo las disoluciones de yodo son estandarizadas utilizando como referencia disoluciones de tiosulfato de sodio que han sido, a su vez, estandarizadas contra iodato de potasio o dicromato de potasio (véase la sección 20B.2). La **tabla 20.6** resume los métodos que utilizan al yodo como agente oxidante.

TABLA 20.6

Algunas aplicaciones de las disoluciones de yodo

Sustancia determinada	Semirreacción
As	$H_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^-$
Sb	$H_3SbO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3SbO_4 + 2H^+ + 2e^-$
Sn	$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e^-$
H_2S	$H_2S \rightleftharpoons S(s) + 2H^+ + 2e^-$
SO_2	$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$
$S_2O_3^{2-}$	$2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2e^-$
N_2H_4	$N_2H_4 \rightleftharpoons N_2(g) + 4H^+ + 4e^-$
Ácido ascórbico	$C_6H_8O_6 \rightleftharpoons C_6H_6O_6 + 2H^+ + 2e^-$

20C.4 Bromato de potasio como fuente de bromo

El estándar primario de bromato de potasio está disponible en el mercado y puede utilizarse en forma directa para preparar disoluciones estándar que son indefinidamente estables. Las valoraciones directas con bromato de potasio son relativamente pocas. En cambio, el reactivo es utilizado como una fuente conveniente y estable de bromo.[5] En esta aplicación, un exceso no medido de bromuro de potasio se agrega a una disolución ácida del analito. Cuando se introduce un volumen conocido del estándar de bromato de potasio, se produce una cantidad estequiométrica de bromo.

1 mol $KBrO_3$ = 3 mol Br_2



$$\underset{\text{disolución estándar}}{BrO_3^-} + \underset{\text{exceso}}{5Br^-} + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

Esta generación indirecta elude los problemas asociados con el uso de disoluciones estándar de bromo, las cuales carecen de estabilidad.

El uso principal del estándar de bromuro de potasio es para la determinación de compuestos orgánicos que reaccionan con bromo. Algunas de estas reacciones son suficientemente rápidas para que sea posible realizar una valoración directa. En cambio, un exceso medido de estándar de bromato se agrega a la disolución que contiene la muestra más un exceso de bromuro de potasio. Después de la acidificación, la mezcla se deja reposar en un vaso de vidrio tapado hasta que la reacción bromo/analito se juzgue como completa. Para determinar el exceso de bromo, se introduce un exceso de yoduro de potasio de tal forma que ocurre la siguiente reacción:

$$2I^- + Br_2 \rightarrow I_2 + 2Br^-$$

El yodo liberado es titulado posteriormente con un estándar de tiosulfato de sodio (ecuación 20.1).

Reacciones de sustitución

El bromo es incorporado en una molécula orgánica ya sea por sustitución o por adición. En la sustitución de halógenos, un hidrógeno en un anillo aromático es sustituido por un halógeno. Los métodos de sustitución han sido aplicados con éxito en la determinación de compuestos aromáticos que contienen grupos fuertes orto-para-directores, particularmente aminas y fenoles.

[5]Para una discusión más amplia acerca de las disoluciones de bromato y sus aplicaciones, véase M. R. F. Ashworth, *Titrimetric Organic Analysis*, parte I, pp. 118–130, Nueva York: Interscience, 1964.

EJEMPLO 20.7

Una muestra de 0.2981 g de un antibiótico en polvo fue disuelta en HCl y la disolución se diluyó a 100.0 mL. Una alícuota de 20.00 mL fue transferida a un matraz, seguida de 25.00 mL de $KBrO_3$ 0.01767 M. Un exceso de KBr fue agregado para formar Br_2 y el matraz fue tapado. Después de 10 minutos, tiempo durante el cual el Br_2 bromó a la sulfanilamida, se agregó un exceso de KI. El yodo liberado fue titulado con 12.92 mL de tiosulfato de sodio 0.1215 M. Las reacciones son

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

$$NH_2C_6H_4SO_2NH_2 + 2Br_2 \longrightarrow NH_2C_6H_2Br_2SO_2NH_2 + 2H^+ + 2Br^-$$

sulfanilamida

$$Br_2 + 2I^- \rightarrow 2Br^- + I_2 \qquad \text{(exceso de KI)}$$
$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

Calcule el porcentaje de sulfanilamida ($NH_2C_6H_4SO_2NH_2$, 172.21 g/mol) en el polvo.

Solución

$$\text{cantidad total de } Br_2 = 25.00 \text{ mL KBrO}_3 \times 0.01767 \frac{\text{mmol KBrO}_3}{\text{mL KBrO}_3} \times \frac{3 \text{ mmol Br}_2}{\text{mmol KBrO}_3}$$
$$= 1.32525 \text{ mmol Br}_2$$

A continuación calculamos cuánto Br_2 había en exceso con respecto al requerido para bromar el analito:

cantidad en exceso de Br_2 = cantidad de I_2

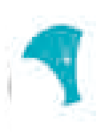
$$= 12.92 \text{ mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 0.1215 \frac{\text{mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{\text{mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times \frac{1 \text{ mmol I}_2}{2 \text{ mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$
$$= 0.78489 \text{ mmol Br}_2$$

La cantidad de Br_2 consumida por la muestra está dada por

$$\text{cantidad de Br}_2 = 1.32525 - 0.78489 = 0.54036 \text{ mmol Br}_2$$

$$\text{masa del analito} = 0.54036 \text{ mmol Br}_2 \times \frac{1 \text{ mmol analito}}{2 \text{ mmol Br}_2} \times 0.17221 \frac{\text{g analito}}{\text{mmol analito}}$$
$$= 0.046528 \text{ g analito}$$

(continúa)




Modelo molecular de la sulfanilamida. En la década de 1930, se encontró que la sulfanilamida era un efectivo agente antibacteriano. En un esfuerzo para proporcionar una disolución del fármaco que pudiera ser administrada de manera conveniente a los pacientes, las compañías farmacéuticas distribuyeron un medicamento de sulfanilamida que contenía una alta concentración de etilenglicol, el cual es tóxico para los riñones. Por desgracia, más de cien personas fallecieron a causa de los efectos del disolvente. Este evento condujo, en Estados Unidos, a la rápida aprobación de la Ley Federal de Alimentos, Fármacos y Cosméticos en 1938, la cual obliga a la realización de pruebas de toxicidad antes de comercializar y enlistar los componentes activos en las etiquetas de los productos. Para mayor información sobre la historia de las leyes sobre fármacos, visite el sitio de la Administración de Alimentos y Fármacos.

$$\text{porcentaje del analito} = \frac{0.046528 \text{ g analito}}{0.2891 \text{ g de muestra} \times 20.00 \text{ mL}/100 \text{ mL}} \times 100\%$$

$$= 80.47\% \text{ sulfanilamida}$$



Modelo molecular de la 8-hidroxiquinolina.

Un ejemplo importante del uso de una reacción de sustitución con bromo es la determinación de 8-hidroxiquinolina:

$$\text{8-hidroxiquinolina (N, OH)} + 2Br_2 \longrightarrow \text{5,7-dibromo-8-hidroxiquinolina (N, OH, Br, Br)} + 2HBr$$

En contraste con la mayoría de las sustituciones de bromo, esta reacción ocurre lo suficientemente rápido en una disolución de ácido clorhídrico para que sea posible realizar una valoración directa. La valoración de 8-hidroxiquinolina con bromo es en particular importante porque la primera es un excelente reactivo precipitante para cationes (véase la sección 12C.3). Por ejemplo, el aluminio puede ser determinado de acuerdo con la secuencia

$$Al^{3+} + 3HOC_9H_6N \xrightarrow{\text{pH 4–9}} Al(OC_9H_6N)_3(s) + 3H^+$$

$$Al(OC_9H_6N)_3(s) \xrightarrow{\text{caliente 4 M HCl}} 3HOC_9H_6N + Al^{3+}$$

$$3HOC_9H_6N + 6Br_2 \longrightarrow 3HOC_9H_4NBr_2 + 6HBr$$

Las relaciones estequiométricas en este caso son

$$1 \text{ mol } Al^{3+} = 3 \text{ mol } HOC_9H_6N = 6 \text{ mol } Br_2 = 2 \text{ mol } KBrO_3$$

Reacciones de adición

En las reacciones de adición, se abren los dobles enlaces olefínicos. Por ejemplo, 1 mol de etileno reacciona con 1 mol de bromo en la reacción

$$H_2C{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow H_2CBr{-}CBrH_2$$

La bibliografía contiene varias referencias acerca del uso de bromo para la estimación de instauración olefínica en grasas, aceites y derivados del petróleo. En la sección 38I.3 se presenta un método para la determinación de ácido ascórbico en tabletas de vitamina C.

20C.5 Determinación de agua con el reactivo de Karl Fischer

En la industria y el comercio, uno de los métodos analíticos usados más ampliamente es el procedimiento de valoración de Karl Fischer para la determinación de agua en varios tipos de sólidos y líquidos orgánicos. Este importante método volumétrico está basado sobre una reacción de oxidación/reducción que es relativamente específica para agua.[6]

Descripción de la estequiometría de la reacción

La reacción de Karl Fischer está basada sobre la oxidación de dióxido de azufre por parte del yodo. En un disolvente que no es ni ácido ni básico (disolvente aprótico) la reacción puede resumirse por

$$I_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HI + H_2SO_4$$

En esta reacción, dos moles de agua se consumen por cada mol de yodo. Sin embargo, la estequiometría puede variar de 2:1 a 1:1 dependiendo de la presencia de ácidos y bases en la disolución.

Química clásica. Para estabilizar la estequiometría y desplazar el equilibrio químico hacia el lado derecho, Fisher añadió piridina (C_5H_5N) y utilizó metanol anhidro como disolvente. Un gran exceso de piridina fue empleado para formar el complejo entre I_2 y SO_2. Se ha demostrado que la reacción clásica ocurre en dos pasos. En el primero, el I_2 y el SO_2 reaccionan en presencia de piridina y agua para formar sulfito de piridinio y yoduro de piridinio.

$$C_5H_5N \cdot I_2 + C_5H_5N \cdot SO_2 + C_5H_5N + H_2O \rightarrow 2C_5H_5N \cdot HI + C_5H_5N \cdot SO_3 \qquad (20.2)$$

$$C_5H_5N^+ \cdot SO_3^- + CH_3OH \rightarrow C_5H_5N(H)SO_4CH_3 \qquad (20.3)$$

donde I_2, SO_2 y SO_3 se muestran formando un complejo con la piridina. Este segundo paso es importante porque el sulfito de piridinio puede también consumir agua:

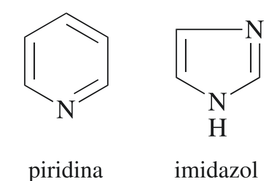
$$C_5H_5N^+ \cdot SO_3^- + H_2O \rightarrow C_5H_5NH^+SO_4H^- \qquad (20.4)$$

Esta última reacción es indeseable porque no es tan específica para el agua. Se puede evitar por completo al tener un gran exceso de metanol presente. Observe que la estequiometría es 1 mol de I_2 por cada mol de H_2O.

Para el análisis volumétrico, el reactivo clásico de Karl Fischer consiste en I_2, SO_2, piridina y metanol anhidro o algún otro disolvente adecuado. El reactivo se descompone en reposo y debe ser estandarizado con regularidad. Existen reactivos de Karl Fischer estabilizados disponibles a partir de fuentes comerciales. Para cetonas y aldehídos, existen reactivos comerciales formulados especialmente. Para métodos coulombimétricos (véase el capítulo 22), el reactivo de Karl Fischer contiene KI, en lugar de I_2, porque, como veremos, el I_2 es generado de manera electroquímica.

[6]Para una revisión de la composición y usos del reactivo de Karl Fischer, véase S. K. MacLeod, *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 557A, DOI: 10.1021/ac00010a720; J. D. Mitchell, Jr. y D. M. Smith, *Aquametry*, 2a. ed., vol. 3, Nueva York: Wiley, 1977.

Química libre de piridina. En años recientes, la piridina y su desagradable olor han sido reemplazados en el reactivo de Karl Fischer por otras aminas, particularmente imidazol, mostradas al margen. Estos reactivos libres de piridina están disponibles comercialmente para procedimientos de Karl Fischer tanto volumétricos como coulombimétricos. Se han reportado estudios más detallados de la reacción.[7] Se cree que la reacción ocurre de la siguiente manera:



piridina imidazol

1. Solvólisis $2ROH + SO_2 \rightleftharpoons RSO_3^- + ROH_2^+$
2. Amortiguación $B + RSO_3^- + ROH_2^+ \rightleftharpoons BH^+SO_3R^- + ROH$
3. Redox $B{\cdot}I_2 + BH^+SO_3R^- + B + H_2O \rightleftharpoons BH^+SO_4R^- + 2BH^+I^-$

Observe que la estequiometría es otra vez un mol de I_2 consumido por cada mol de H_2O presente en la muestra.

Reacciones de interferencia. Hay varias reacciones que pueden provocar interferencias en la valoración de Karl Fischer. Estas reacciones indeseables pueden generar resultados muy altos, muy bajos o solo imprecisos. La oxidación de yoduro en el reactivo coulombimétrico por agentes oxidantes como Cu(II), Fe(III), nitrito, Br_2, Cl_2 o quinonas produce I_2, el cual puede reaccionar con H_2O y causar bajos resultados porque no se genera tanto I_2 como es necesario. Los grupos carbonilos en los aldehídos y cetonas pueden reaccionar con SO_2 y H_2O para formar complejos de bisulfitos. Debido a que esta reacción consume agua, los resultados de la valoración son nuevamente muy bajos. La sustitución de una base débil como la piridina por imidazol puede simplificar el problema.

El yodo generado coulombimétricamente o presente en el reactivo puede reducirse por especies químicas oxidables como ácido ascórbico, amoniaco, tioles, Tl^+, Sn^{2+}, In^+, hidroxilaminas y tiosulfito. Esta reducción resulta en consumo de I_2 y determinaciones de agua demasiado elevadas. Los derivados fenólicos y bicarbonatos también causan la reducción de I_2. Algunos compuestos que interfieren reaccionan para producir agua, lo cual causa que los resultados de la determinación de agua sean muy altos. Los ácidos carboxílicos pueden reaccionar con alcoholes para producir un éster y agua. Para minimizar este problema, el alcohol puede eliminarse en el reactivo o se puede utilizar un alcohol que reaccione a una velocidad menor que el metanol. El pH del reactivo puede aumentar porque la formación de ésteres es normalmente catalizada en condiciones ácidas. Las cetonas y aldehídos pueden reaccionar con disolventes alcohólicos para formar cetales y acetales junto con la producción de agua de acuerdo con

$$R_2C{=}O + 2CH_3OH \rightarrow R_2C(OCH_3)_2 + H_2O$$

Las cetonas aromáticas son menos reactivas que las cetonas alifáticas. Los aldehídos son mucho más reactivos que las cetonas. Algunas preparaciones de reactivos han sido formuladas para minimizar este problema al utilizar alcoholes que reaccionan lentamente a un pH mayor.

Los silanoles y los siloxanos cíclicos pueden reaccionar con alcoholes para producir éteres y agua. Algunos óxidos metálicos, hidróxidos y carbonatos pueden reaccionar con HI para producir agua. Todas estas reacciones aumentan la cantidad de I_2 consumido y producen resultados muy elevados.

[7]E. Scholz, *Karl Fischer Titration*, (Berlín: Springer-Verlag, 1984).

Detección del punto final

Un punto final en una valoración de Karl Fischer puede ser observado visualmente sobre la base del color café del exceso de reactivo. Sin embargo, es más común que los puntos finales se obtengan mediante mediciones electroanalíticas. Varios fabricantes de instrumentos ofrecen instrumentos automáticos o semiautomáticos para realizar valoraciones de Karl Fischer. Todos estos instrumentos se fundamentan en la detección electrométrica del punto final.

Propiedades de los reactivos

El reactivo de Karl Fischer se descompone al estar en reposo. Debido a que la descomposición es en particular rápida inmediatamente después de la preparación, es práctica común preparar el reactivo uno o dos días antes de utilizarlo. Su fuerza debe ser establecida al menos cada día, utilizando como referencia una disolución estándar de agua en metanol. Actualmente existe un reactivo patentado de Karl Fischer de venta en el mercado, el cual solo tiene que ser reestandarizado ocasionalmente.

Es obvio que debe tenerse un gran cuidado para evitar que la humedad atmosférica contamine tanto el reactivo de Karl Fischer como la muestra. Todo el material de vidrio debe ser secado cuidadosamente antes de ser utilizado y la disolución estándar debe almacenarse de tal manera que no esté en contacto con el aire. Es también necesario minimizar el contacto entre la atmósfera y la disolución durante la valoración.

Aplicaciones

El reactivo de Karl Fischer ha sido empleado en la determinación de agua en numerosos tipos de muestras. Existen diversas variaciones de la técnica básica que dependen de la solubilidad del material, estado en el cual el agua es retenida y estado físico de la muestra. Si la muestra puede disolverse por completo en metanol, es posible realizar una valoración rápida y directa. Este método ha sido aplicado a la determinación de agua en varios ácidos orgánicos, alcoholes, ésteres, éteres, anhídridos y haluros. Las sales hidratadas de la mayoría de ácidos orgánicos, así como de los hidratos de un número de sales inorgánicas que son solubles en metanol, pueden ser también determinadas por valoración directa.

La valoración directa de muestras que son solo disueltas parcialmente en el reactivo conduce por lo general a una recuperación incompleta del agua. Sin embargo, es posible obtener resultados satisfactorios de este tipo de muestras si se agrega un exceso de reactivo y se realiza una valoración por retroceso con una disolución estándar de agua en metanol después de un tiempo adecuado de reacción. Una alternativa efectiva es extraer el agua de la muestra por reflujo con metanol anhidro u otros disolventes orgánicos. La disolución resultante es luego titulada directamente con la disolución de Karl Fischer.



Utilice un navegador web para localizar uno de los varios sitios de fichas u hojas de datos de seguridad MSDS (por sus siglas en inglés). Encuentre y lea la ficha de datos para el dicromato de potasio y explore sus propiedades químicas, toxicológicas y carcinógenas. Encuentre un segundo sitio web de MSDS y explore nuevamente las propiedades del dicromato de potasio. ¿Cuáles son las diferencias que encontró en los dos documentos? ¿Cuál de los sitios proporciona la información más detallada, en particular, relacionada con los efectos sobre la salud? ¿Alguno de los sitios tiende a enfatizar determinadas propiedades sobre otras? ¿Cuáles son sus conclusiones de este ejercicio?

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

20.1 Escriba las ecuaciones iónicas netas balanceadas para describir

*a) la oxidación de Mn^{2+} a MnO_4^- por peroxidisulfato de amonio.

b) la oxidación de Ce^{3+} a Ce^{4+} por bismutato de sodio.

*c) la oxidación de U^{4+} a UO_2^{2+} por H_2O_2.

d) la reacción de $V(OH)_4^+$ en un reductor de Walden.

*e) la valoración de H_2O_2 con $KMnO_4$.

f) la reacción entre KI y ClO_3^- en una disolución ácida.

***20.2** ¿Por qué se utiliza siempre un reductor de Walden con disoluciones que contienen disoluciones considerables de HCl?

20.3 Escriba una ecuación neta balanceada para la reducción UO_2^{2+} en un reductor de Walden.

***20.4** ¿Por qué las disoluciones estándar de reductores son menos utilizadas para valoraciones que las disoluciones estándar de oxidantes?

20.5 ¿Por qué no se utilizan nunca disoluciones de Ce^{4+} para la valoración de reductores en disoluciones básicas?

***20.6** ¿Por qué las disoluciones de $KMnO_4$ son filtradas antes de ser estandarizadas?

20.7 ¿Por qué las disoluciones de $KMnO_4$ y $Na_2S_2O_3$ son normalmente almacenadas en frascos oscuros?

***20.8** ¿Cuál es el uso primario de las disoluciones estándar de $K_2Cr_2O_7$?

20.9 Una disolución estándar de I_2 aumenta en concentración al estar en reposo. Escriba una ecuación iónica neta balanceada que considere este incremento.

***20.10** Sugiera una forma por la cual una disolución de KIO_3 pudiera ser utilizada como una fuente de cantidades conocidas de I_2.

20.11 Escriba ecuaciones balanceadas que muestren cómo el $K_2Cr_2O_7$ podría ser utilizado como estándar primario para disoluciones de $Na_2S_2O_3$.

***20.12** En la valoración de disoluciones de I_2 con $Na_2S_2O_3$, el indicador almidón nunca se agrega hasta justo antes de la equivalencia química. ¿Por qué?

20.13 Una disolución preparada al disolver una muestra de 0.2541 g de alambre de hierro electrolítico fue pasada a través de un reductor de Jones. El hierro(II) en la disolución resultante requirió una valoración de 36.76 mL. Calcule la concentración molar de oxidante si el titulante utilizado fue

a) Ce^{4+} (producto: Ce^{3+}).

b) $Cr_2O_7^{2-}$ (producto: Cr^{3+}).

*c) MnO_4^- (producto: Mn^{2+}).

d) $V(OH)_4^+$ (producto: VO^{2+}).

*e) IO_3^- (producto: ICl_2^-).

***20.14** ¿Cómo prepararía 1.000 L de $KBrO_3$ 0.05000 M?

20.15 ¿Cómo prepararía 2.5 L de una disolución de I_3^- aproximadamente 0.06 M? Calcule la concentración molar de $KMnO_4$ en esta disolución.

***20.16** Una muestra de 0.2219 g de alambre de hierro puro fue disuelta en ácido, reducida a su estado +2 y titulada con 34.65 mL de cerio(IV). Calcule la concentración molar de la disolución de Ce^{4+}.

20.17 Una muestra de 0.1298 g de $KBrO_3$ se disolvió en HCl diluido APRA y se trata con una un exceso no medido de KI. El yodo liberado requirió 41.32 mL de una disolución de tiosulfato de sodio. Calcule la concentración molar de $Na_2S_2O_3$.

***20.18** Calcule el porcentaje de MnO_2 en un espécimen mineral si el I_2 liberado por una muestra de 0.1267 g en la reacción neta

$$MnO_2(s) + 4H^+ + 2I^- \longrightarrow Mn^{2+} + I_2 + 2H_2O$$

requirió 29.62 mL de $Na_2S_2O_3$ 0.08041 M.

20.19 Un espécimen de 0.7120 g de un mineral de hierro fue disuelto y pasado a través de un reductor de Jones. La valoración de Fe(II) producido requirió 41.63 mL de $KMnO_4$ 0.01926 M. Exprese los resultados de este análisis en términos de

a) porcentaje de Fe y b) porcentaje de Fe_2O_3.

***20.20** El tratamiento de hidroxilamina (H_2NOH) con un exceso de Fe(III) resulta en la formación de N_2O y una cantidad equivalente de Fe(II):

$$2H_2NOH + 4Fe^{3+} \rightarrow N_2O(g) + 4Fe^{2+} + 4H^+ + H_2O$$

Calcule la concentración molar de una disolución de H_2NOH si el Fe(II) producido por el tratamiento de una alícuota de 25.00 mL requirió 14.48 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.01528 M.

20.21 El $KClO_3$ en una muestra de 0.1862 g de un explosivo fue determinada por la reacción con 50.00 mL de Fe^{2+} 0.01162 M

$$ClO_3^- + 6Fe^{2+} + 6H^+ \rightarrow Cl^- + 3H_2O + 6Fe^{3+}$$

Cuando la reacción se completó, el exceso de Fe^{2+} fue titulado por retroceso con 13.26 mL de Ce^{4+} 0.07654 M. Calcule el porcentaje de $KClO_3$ en la muestra.

***20.22** Una muestra de 8.13 g de una preparación de un control de hormigas fue descompuesta por digestión húmeda con H_2SO_4 y HNO_3. El As en el residuo fue reducido al estado trivalente con hidrazina. Después de la eliminación del exceso de agente reductor, el As(III) requirió una valoración de 31.46 mL de I_2 0.03142 M en un medio ligeramente alcalino. Exprese los resultados de este análisis en términos de porcentaje de As_2O_3 en la muestra original.

20.23 La concentración de etilmercaptano en una mezcla fue determinada al agitar una muestra de 2.043 g con 50.00 mL de I_2 0.01204 M en un matraz bien tapado:

$$2C_2H_5SH + I_2 \rightarrow C_2H_5SSC_2H_5 + 2I^- + 2H^+$$

El exceso de I_2 fue titulado por retroceso con 18.23 mL de $Na_2S_2O_3$ 0.01437 M. Calcule el porcentaje de C_2H_5SH (62.13 g/mol).

***20.24** Un método sensible para I^- en presencia de Cl^- y Br^- implica la oxidación de I^- a IO_3^- con Br_2. El exceso de Br_2 es eliminado posteriormente al hervir o por reducción con el ion formiato. El IO_3^- producido es determinado por la adición de exceso de I^- y la valoración del I_2 resultante. Una muestra de 1.307 g de una mezcla de haluros fue disuelta y analizada por medio del proceso anterior. Un volumen de 19.72 mL de tiosulfato 0.04926 M se requirió para la valoración. Calcule el porcentaje de KI en la muestra.

20.25 Una muestra de 2.667 g que contiene Fe y V fue disuelta bajo condiciones que convierten los elementos a Fe(III) y V(V). La disolución fue diluida a 500.0 mL, y se pasó una alícuota de 50.00 mL por un reductor de Walden y titulado con 18.31 mL de Ce^{4+} 0.1000 M. Una segunda alícuota de 50.00 mL fue pasada a través de un reductor de Jones y requirió 42.41 mL de la misma disolución de Ce^{4+} para alcanzar un punto final. Calcule el porcentaje de Fe_2O_3 y V_2O_5 en la muestra.

***20.26** Una mezcla de gases fue pasada a una velocidad de 2.50 L/min a través de una disolución de hidróxido de sodio por un total de 59.00 minutos. El SO_2 en la mezcla fue retenido como ion sulfito.

$$SO_2(g) + 2OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$$

Después de la acidificación con HCl, el sulfito fue titulado con 5.15 mL de KIO_3 0.002997 M:

$$IO_3^- + 2H_2SO_3 + 2Cl^- \rightarrow ICl_2^- + 2SO_4^{2-} + 2H^+ + H_2O$$

Utilice 1.20 g/L para la densidad de la mezcla y calcule la concentración de SO_2 en ppm.

20.27 Una muestra de 25.00 L de aire fue pasada a través de una torre de absorción que contenía una disolución de Cd^{2+}, donde el H_2S fue retenido como CdS. La mezcla fue acidificada y tratada con 25.00 mL de I_2 0.00432 M. Después de que la reacción

$$S^{2-} + I_2 \rightarrow S(s) + 2I^-$$

se completó, el exceso de yodo fue titulado con 15.62 mL de tiosulfato 0.01143 M. Calcule la concentración de H_2S en ppm; utilice 1.20 g/L para la densidad de la corriente de gas.

***20.28** El método de Winkler para disolver oxígeno en agua está basado en la rápida oxidación del $Mn(OH)_2$ sólido a $Mn(OH)_3$ en medio alcalino. Cuando el medio es acidificado, el Mn(III) fácilmente libera yodo a partir del yoduro. Una muestra de 250 mL de agua, en un vaso tapado, fue tratada con 1.00 mL de una disolución concentrada de NaI y NaOH y 1.00 mL de una disolución de manganeso(II). La oxidación del $Mn(OH)_2$ se completó en alrededor de 1 minuto. Los precipitados fueron disueltos posteriormente por la adición de 2.00 mL de H_2SO_4 concentrado, después de lo cual una cantidad de yodo equivalente a la de $Mn(OH)_3$ (y, por lo tanto, al O_2 disuelto) fue liberada. Una alícuota de 25.0 mL (de la 254 mL) fue titulado con 14.6 mL de tiosulfato 0.00897 M. Calcule la masa en miligramos de O_2 por mililitro. Suponga que los reactivos concentrados están libres de O_2 y tome en cuenta las diluciones de la muestra.

20.29 Utilice una hoja de cálculo para efectuar los cálculos y graficar las curvas de valoración para las siguientes valoraciones. Calcule los potenciales después de la adición de titulante correspondiente a 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95, 99, 99.9, 100, 101, 105, 110 y 120% del volumen del punto de equivalencia.

a) 20.00 mL de $SnCl_2$ 0.0500 M con $FeCl_3$ 0.100 M.

b) 25.00 mL de $Na_2S_2O_3$ 0.08467 M con I_2 0.10235 M.

c) 0.1250 g de grado estándar primario de $Na_2C_2O_4$ con $KMnO_4$ 0.01035 M. Suponga que $[H^+] = 1.00$ M y $p_{CO_2} = 1$ atm.

d) 20.00 mL de Fe^{2+} 0.1034 M con $K_2Cr_2O_7$ 0.01500 M. Suponga que $[H^+] = 1.00$ M.

20.30 **Desafío:** Verdini y Lagier[8] desarrollaron un procedimiento de valoración yodimétrico para determinar ácido ascórbico en frutas y vegetales. Los autores compararon los resultados de sus experimentos de valoración con resultados similares obtenidos por un método de HPLC (véase el capítulo 33). Los resultados de su comparación se muestran en la siguiente tabla.

Método comparativo*

Muestra	HPLC, mg/100 g	Voltametría, mg/100 g
1	138.6	140.0
2	126.6	120.6
3	138.3	140.9
4	126.2	123.7

*Contenido de ácido ascórbico en muestras del kiwi, determinado por HPLC con detección UV y valoración voltamétrica.

a) Encuentre la media y la desviación estándar de cada conjunto de datos.

b) Determine si hay alguna diferencia en las varianzas de los dos conjuntos de datos a un nivel de confianza de 95% .

[8]R. A. Verdini y C. M. Lagier, *J. Agric. Food Chem.*, **2000**, *48*, 2812. DOI: 10.1021/jf990987s

c) Determine si la diferencia en la media es significativa a un nivel de confianza del 95%.

Estos investigadores también realizaron un estudio en el cual determinaron ácido ascórbico en muestras, posteriormente agregaron un poco de ácido ascórbico adicional a las muestras y determinaron de nuevo la masa del analito. Sus resultados se muestran en la siguiente tabla.

Estudio de recuperación

Muestra	**1**	**2**	**3**	**4**
			Kiwi	
Cantidades				
Inicial, mg	9.32	7.29	7.66	7.00
Añadida, mg	6.88	7.78	8.56	6.68
Encontrada, mg	15.66	14.77	15.84	13.79
			Espinaca	
Inicial, mg	6.45	7.72	5.58	5.21
Añadida, mg	4.07	4.32	4.28	4.40
Encontrada, mg	10.20	11.96	9.54	9.36

d) Calcule el porcentaje de recuperación para ácido ascórbico en cada muestra.

e) Encuentre la media y desviación estándar del porcentaje recuperado, primero para el kiwi y después para la espinaca.

f) Determine si la varianza del porcentaje de recuperación entre el kiwi y la espinaca son diferentes a un nivel de confianza del 95%.

g) Determine si la diferencia en el porcentaje recuperado del ácido ascórbico es significativa a un nivel de confianza del 95%.

h) Discuta cómo aplicaría el método iodométrico para la determinación de ácido ascórbico a varias muestras de frutas y vegetales. En particular, comente sobre cómo aplicaría a las nuevas muestras los resultados de su análisis de los datos.

i) Enlistamos referencias de varios artículos[9-15] acerca de la determinación de ácido ascórbico utilizando diferentes técnicas analíticas. Si los artículos están disponibles en su biblioteca, examínelos y describa de manera breve los métodos utilizados en cada uno.

j) Comente cómo cada uno de los métodos en el inciso *i* puede ser utilizado y bajo qué circunstancias pueden ser seleccionados en lugar de la yodimetría; compare los factores como la velocidad, conveniencia, costo del análisis y calidad de los datos resultantes.

[9]A. Campiglio, *Analyst*, **1993**, *118*, 545, DOI: 10.1039/AN9931800545.

[10]L. Cassella, M. Gulloti, A. Marchesini y M. Petrarulo, *J. Food Sci.*, **1989**, *54*, 374, DOI: 10.1111/j.1365-2621.1989. tb03084.x.

[11]Z. Gao, A. Ivaska, T. Zha, G. Wang, P. Li y Z. Zhao, *Talanta*, **1993**, *40*, 399, DOI: 10.1016/0039-9140(93)80251-L.

[12]O. W. Lau, K. K. Shiu y S. T. Chang, *J. Sci. Food Agric.*, **1985**, *36*, 733, DOI: 10.1002/jsfa.2740360814.

[13]A. Marchesini, F. Montuori, D. Muffato y D. Maestri, *J. Food Sci.*, **1974**, *39*, 568, DOI: 10.1111/j.1365-2621.1974. tb02950.x.

[14]T. Moeslinger, M. Brunner, I. Volf y P. G. Spieckermann, *Clin. Chem.*, **1995**, *41*, 1177.

[15]L. A. Pachla y P. T. Kissinger, *Anal. Chem.*, **1976**, *48*, 364, DOI: 10.1021/ac60366a045.

CAPÍTULO 21

Potenciometría

El barco de investigación *Meteor*, mostrado en la fotografía, pertenece a Alemania a través del Ministerio de Investigación y Tecnología, y es operado por la Fundación de Investigación Alemana. Es utilizado por un grupo multinacional de oceanógrafos químicos para recolectar datos, en un esfuerzo por entender mejor los cambios químicos en la composición de la atmosfera terrestre y en los océanos. Por ejemplo, en abril de 2012, un grupo de investigadores del Centro Uni Bjerknes y del Centro de Investigaciones Climáticas Bjerknes en Bergen, Noruega, navegaron del Océano Atlántico Norte al oeste de Noruega llevando a cabo mediciones relacionadas con la circulación del carbono oceánico, así como otras mediciones para estimar el flujo de oxígeno directamente involucrado en la actividad biológica. Una observación importante en estos experimentos fue la alcalinidad total del agua de mar, la cual se determina por medio de una valoración potenciométrica, un método que se describe en este capítulo.



Los métodos de análisis potenciométricos se basan en la medición del potencial de celdas electroquímicas sin el paso de corriente apreciable. Por casi un siglo, las técnicas potenciométricas han sido utilizadas para encontrar puntos finales en las valoraciones (o titulaciones). En métodos más recientes, las concentraciones de un ion se miden de manera directa a partir del potencial de electrodos de membrana ion-selectivos. Estos electrodos están relativamente libres de interferencias y son un medio rápido, conveniente y no destructivo para determinar cuantitativamente numerosos aniones y cationes de importancia.[1]

Los analistas posiblemente hacen más mediciones potenciométricas que cualquier otro tipo de medición instrumental química. El número de mediciones potenciométricas que se realizan en un solo día es asombroso. Las empresas manufactureras miden el pH de muchos productos de consumo, los laboratorios clínicos determinan gases en sangre como indicadores importantes de muchas enfermedades, los efluentes municipales e industriales son monitoreados continuamente para determinar su pH y las concentraciones de contaminantes en ellos, y los oceanógrafos determinan el dióxido de carbono y otras variables relacionadas en el agua de mar. Las mediciones potenciométricas también se utilizan en estudios fundamentales para determinar constantes de equilibrio termodinámicas, como K_a, K_b y K_{ps}. Estos son solo unos cuantos ejemplos de las miles de aplicaciones de las mediciones potenciométricas.

El equipo para los métodos potenciométricos es sencillo y económico, e incluye un electrodo de referencia, un electrodo indicador y un aparato para medir el potencial. Los principios de operación y diseño de estos componentes se describen en las secciones iniciales de este capítulo. Después de estas descripciones, se presentan algunas aplicaciones analíticas de los métodos potenciométricos.

[1] R.S. Hutchins y L.G. Bachas, en *Manual de Técnicas Instrumentales para Química Analítica*, F.A. Settle, ed., cap. 38, pp. 727–748, Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1997.

21A PRINCIPIOS GENERALES

En el artículo 18.3 se demostró que los valores absolutos para los potenciales de semiceldas individuales se pueden determinar en el laboratorio; en otras palabras, solo los potenciales relativos de una celda pueden medirse experimentalmente. La **figura 21.1** muestra una típica celda para un análisis potenciométrico; esta celda puede representarse como:

$$\underbrace{\text{Electrodo de referencia}}_{E_{\text{ref}}}|\underbrace{\text{puente salino}}_{E_{\text{j}}}|\text{disolución del analito}|\underbrace{\text{Electrodo indicador}}_{E_{\text{ind}}}$$

Un **electrodo de referencia** es una semicelda que tiene un potencial de electrodo conocido que permanece constante a temperatura constante y que es independiente de la composición del analito en la disolución.

Un **electrodo indicador** tiene un potencial que varía de manera conocida con las variaciones en la concentración del analito.

Como se muestra en la figura 21.1, *siempre* se trata a los electrodos de referencia como el electrodo izquierdo. Esta práctica, la cual se adopta a lo largo de este texto, es consistente con la convención de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) para los potenciales de electrodo, descrita en la sección 18C.4, en la cual el electrodo de referencia es el electrodo estándar de hidrógeno y es el electrodo en la izquierda del diagrama de celda.

Pocas veces se utiliza un electrodo de hidrógeno como electrodo de referencia para las mediciones potenciométricas cotidianas debido a que no es fácil de usar y mantener, y también debido al riesgo de incendio.

El **electrodo de referencia** en este diagrama es una semicelda con un potencial de electrodo conocido con exactitud, E_{ref}, el cual es independiente de la concentración de analito o de cualquier otro ion presente en la disolución que se está estudiando. Aunque puede tratarse de un electrodo estándar de hidrógeno, este se usa pocas veces debido a que puede ser difícil de mantener y utilizar. Por convención, el electrodo de referencia siempre es considerado como el electrodo izquierdo en las mediciones potenciométricas. El **electrodo indicador**, el cual está inmerso en una disolución del analito, desarrolla un potencial, E_{ind}, que depende de la actividad del analito. La mayoría de los electrodos indicadores que se utilizan en potenciometría tienen una respuesta selectiva. El tercer componente de una celda potenciométrica es un puente salino que previene que los componentes de la disolución de analito se mezclen con los componentes del electrodo de referencia. Como se mencionó en el capítulo 18, se desarrolla un potencial a través de las uniones líquidas (o contactos líquidos) a cada extremo del puente salino. Estos dos potenciales tienden a anularse mutuamente si las movilidades del catión y del anión en la disolución del puente salino son aproximadamente las mismas. El cloruro de potasio es un electrolito casi ideal para el puente salino debido a que las movilidades del ion K^+ y del ion Cl^- son casi iguales. Por lo tanto, el potencial neto a través del puente salino, E_{j}, se reduce a unos cuantos milivolts o menos. Para la mayoría de los métodos electroanalíticos, el potencial de unión (o contacto) es lo suficientemente pequeño para ser despreciado. En los métodos potenciométricos que se describen en este capítulo, sin embargo, el potencial de unión y su incertidumbre pueden ser factores que limiten la exactitud y la precisión de las mediciones.

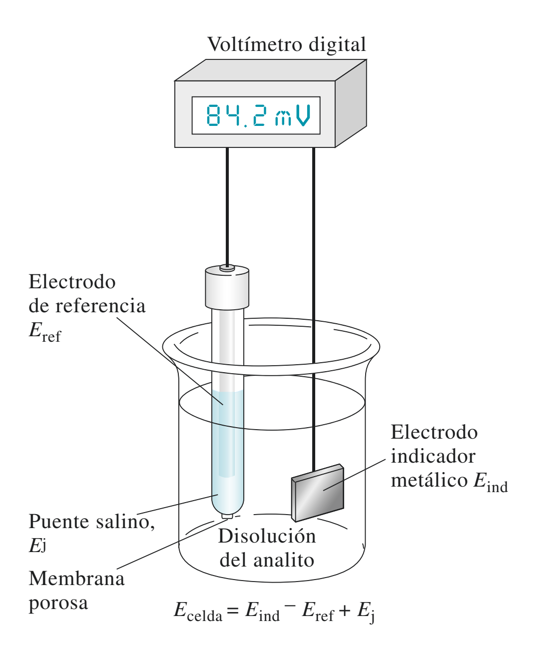


Figura 21.1 Una celda para determinaciones potenciométricas.

El potencial de la celda que se acaba de considerar está dado por la ecuación:

$$E_{celda} = E_{ind} - E_{ref} + E_j \tag{21.1}$$

El primer término en esta ecuación, E_{ind}, contiene la información que se está buscando: la concentración del analito. Entonces, para hacer una determinación potenciométrica de un analito, se debe medir el potencial de la celda, corregir este potencial para los potenciales de referencia y de unión, y calcular la concentración del analito a partir del potencial del electrodo indicador. De manera estricta, el potencial de una celda galvánica está relacionado a la actividad del analito. La concentración de un analito solo puede ser determinada a través de la calibración apropiada del sistema de electrodos con disoluciones de concentración conocida.

En las siguientes secciones, se discute la naturaleza y el origen de los tres potenciales mostrados al lado derecho de la ecuación 21.1.

21B ELECTRODOS DE REFERENCIA

El electrodo de referencia ideal tiene un potencial que se conoce con exactitud, que es constante y que es completamente insensible a la composición de la disolución del analito. Además, este electrodo debe ser resistente, fácil de armar, y debe mantener un potencial constante al paso de pequeñas corrientes.

21B.1 Electrodos de referencia de calomelanos

Los electrodos de referencia de calomelanos están hechos de mercurio en contacto con una disolución que está saturada con cloruro de mercurio(I) (calomelano) y que también contiene una concentración conocida de cloruro de potasio. Las semiceldas de calomelanos se representan como se muestra a continuación:

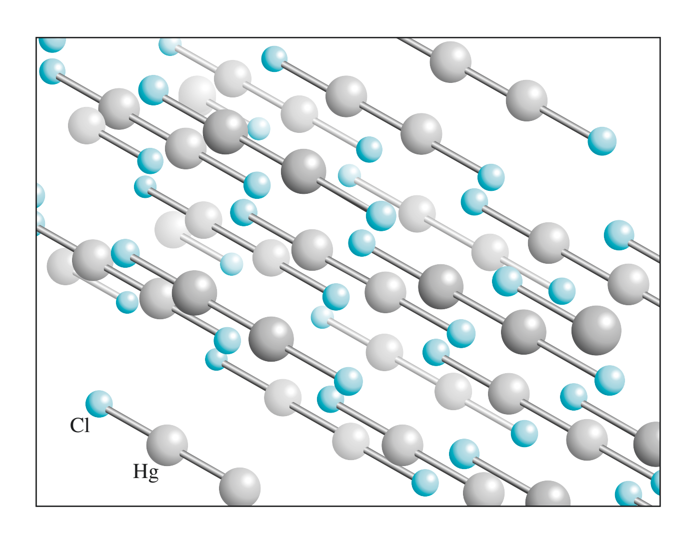
$$Hg \,|\, Hg_2Cl_2\,(\text{saturada}),\ KCl(x\ M) \,\|$$

donde x representa la concentración molar de cloruro de potasio en la disolución. El potencial de electrodo para esta semicelda se determina con la reacción:

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-(ac)$$

y depende de la concentración de cloruro. Por lo tanto, la concentración de KCl se debe especificar al describir el electrodo.

El término “saturado” en un electrodo saturado de calomelanos se refiere a la concentración de KCl y no a la concentración de calomelano. Todos los electrodos de calomelanos están saturados con Hg_2Cl_2 (calomelano).



Estructura cristalina del calomelano, Hg_2Cl_2, que tiene una solubilidad limitada en agua ($K_{ps} = 1.8 \times 10^{-18}$ a 25 °C). Note el enlace Hg-Hg en la estructura. Hay evidencia considerable de que un tipo similar de enlace ocurre en disolución acuosa, y por lo tanto el mercurio(I) se representa como Hg_2^{2+}.

TABLA 21.1

Potenciales de electrodo formales para electrodos de referencia en función de la composición y la temperatura.

	Potencial frente a EEH, V				
Temperatura, °C	**Calomelanos 0.1 M***	**Calomelanos 3.5 M†**	**Calomelanos saturados***	**Ag/AgCl† 3.5 M**	**Ag/AgCl saturados†**
15	0.3362	0.254	0.2511	0.212	0.209
20	0.3359	0.252	0.2479	0.208	0.204
25	0.3356	0.250	0.2444	0.205	0.199
30	0.3351	0.248	0.2411	0.201	0.194
35	0.3344	0.246	0.2376	0.197	0.189

*Tomado de R. G. Bates, en *Tratado en Química Analítica,* 2a. ed., I. M. Kolthoff y P.J. Elving, eds., Parte 1, Vol. 1, p. 793, Nueva York: Wiley, 1978.
+ Tomado de D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, y J.L. Roberts, Jr., *Electroquímica para químicos,* Nueva York: Wiley, 1995, p. 192.

Se puede construir fácilmente un puente salino llenando un tubo en forma de U con un gel conductor que se prepara calentando 5 g de agar en 100 mL de una disolución acuosa que contiene aproximadamente 35 g de cloruro de potasio. Cuando el líquido se enfría, se solidifica en un gel que es un buen conductor y que además previene que las dos disoluciones en los extremos del tubo se mezclen. Si cualquiera de los iones en el cloruro de potasio interfiere con el proceso de medición, se puede utilizar nitrato de amonio como electrolito en los puentes salinos.

El **agar**, que está disponible en forma de hojuelas translúcidas, es un heteropolisacárido que es extraído de un tipo de alga del Este de la India. Las disoluciones de agar en agua caliente se solidifican en un gel cuando se enfrían.

La **tabla 21.1** enlista la composición y los potenciales formales de electrodo para los tres electrodos de calomelanos más comunes. Note que cada disolución está saturada con cloruro de mercurio(I) (calomelano) y que las celdas difieren únicamente en su concentración de cloruro de potasio. Varios electrodos de calomelanos, como el electrodo ilustrado en la **figura 21.2**, están disponibles comercialmente. El cuerpo en forma de H del electrodo está hecho de vidrio y sus dimensiones se muestran en el diagrama. El brazo derecho del electrodo contiene un contacto eléctrico de platino, una pequeña cantidad de pasta de mercurio/cloruro de mercurio(I) en cloruro de potasio saturado, y unos cuantos cristales de KCl. El tubo está lleno de KCl saturado, el cual actúa como puente salino (véase la sección 18B.2) a través de una pieza de Vycor ("vidrio sediento") que sella el extremo del brazo izquierdo. Este tipo de unión tiene una resistencia relativamente alta (de 2000 a 3000 Ω) y una capacidad de transportar corriente limitada, pero tiene la ventaja de presentar una contaminación baja de la disolución del analito debido a que las fugas de la disolución de cloruro de potasio son mínimas. Otras configuraciones de ECS que tienen una resistencia mucho menor y un mejor contacto eléctrico con la disolución del analito también están disponibles; sin embargo, tienden a dejar pasar pequeñas cantidades de la disolución saturada de cloruro de potasio a la muestra. Debido a los cuidados que se deben tener con la contaminación por mercurio, los ECS son menos comunes ahora de lo que fueron en algún momento, pero para algunas aplicaciones en particular son superiores a los electrodos de referencia de Ag/AgCl, los cuales se describen a continuación.

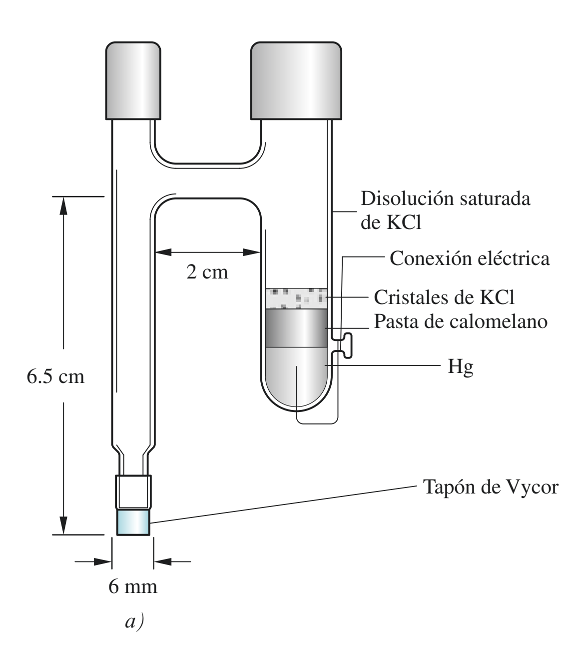


Figura 21.2 Diagrama de un electrodo comercial de calomelanos saturado típico. (Reimpreso con permiso de Bioanalytical Systems, W. Lafayette, IN.)

21B.2 Electrodos de referencia de plata/cloruro de plata

El sistema de electrodos de referencia más vendido consta de un electrodo de plata sumergido en una disolución de cloruro de potasio que se ha saturado con cloruro de plata:

$$Ag|AgCl(saturada), KCl(saturada)||$$

A 25 °C, el potencial del electrodo saturado de calomelanos frente al electrodo estándar de hidrógeno es de 0.244 V. Para el electrodo saturado de plata/cloruro de plata, es de 0.199 V.

El potencial de electrodo está dado por la semirreacción:

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$$

Normalmente, este electrodo se prepara ya sea con una disolución saturada o una a 3.5 M de cloruro de potasio; los potenciales para estos electrodos se encuentran en la tabla 21.1. La **figura 21.3** muestra un modelo comercial de este electrodo, el cual no es más que una pieza de tubo de vidrio que tiene una abertura estrecha en el fondo que está conectada a un tapón de Vycor para hacer contacto con la disolución del analito. El tubo contiene un alambre de plata cubierto con una capa de cloruro de plata que está inmersa en una disolución de cloruro de potasio saturada con cloruro de plata.

Los electrodos de cloruro de plata-plata tienen la ventaja de que pueden ser utilizados a temperaturas superiores a los 60 °C, mientras que los electrodos de calomelanos no. Por otro lado, los iones mercurio(II) reaccionan con menos componentes de la muestra que los iones plata (los cuales pueden reaccionar con proteínas, por ejemplo). Dichas reacciones pueden llegar a provocar el taponamiento de la unión entre el electrodo y la disolución del analito.

21C POTENCIALES DE UNIÓN LÍQUIDA

Cuando dos disoluciones electrolíticas de composición diferente están en contacto una con la otra, hay una diferencia de potencial a lo largo de la interfaz. Este potencial de unión es el resultado de la distribución diferencial de los cationes y aniones a lo largo del límite en dicha interfaz debida a las diferencias en la velocidad de difusión de estas

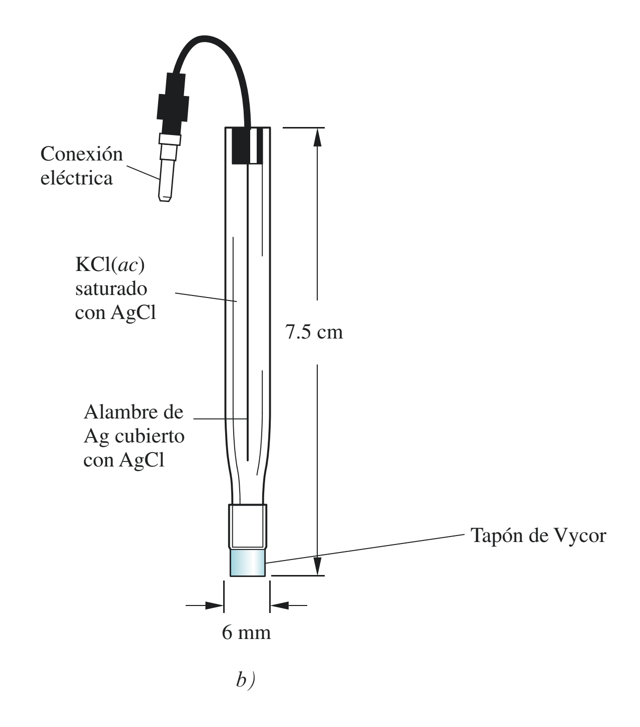


Figura 21.3 Diagrama de un electrodo de plata/cloruro de plata que muestra las partes del electrodo que producen el potencial de electrodo de referencia, E_{ref}, y el potencial de unión, E_j (reimpreso con permiso de Bioanalytical Systems, W. Lafayette, IN).

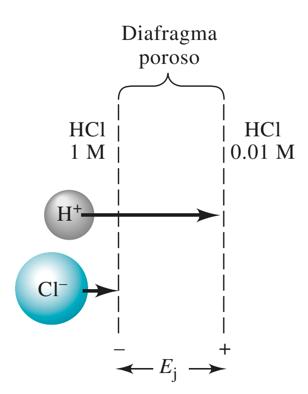


Figura 21.4 Representación esquemática de una unión líquida. Se muestra la fuente del potencial de unión, E_j. El largo de las flechas corresponde a las movilidades relativas de los iones.

especies. La **figura 21.4** muestra una unión líquida muy simple que consta de una disolución de ácido clorhídrico 1 M que está en contacto con otra que tiene 0.01 M de dicho ácido. Una barrera porosa inerte, como una placa de vidrio sinterizado, previene que las dos disoluciones se mezclen. La unión líquida puede ser representada como:

$$\text{HCl(1 M)}|\text{HCl(0.01 M)}$$

Tanto los iones hidrógeno como los iones cloruro tienen a difundirse a través de este límite desde la disolución más concentrada hacia la disolución más diluida, esto es, de izquierda a derecha. La fuerza motriz para cada ion es proporcional a la diferencia de actividades entre las dos disoluciones. En el presente ejemplo, los iones hidrógeno son sustancialmente más móviles que los iones cloruro. Así, los iones hidrógeno difunden más rápidamente que los iones cloruro y, como se muestra en la figura 21.4, esto resulta en una separación de cargas. El lado más diluido del límite se carga positivamente debido a la difusión más rápida de los iones hidrógeno. El lado concentrado, por lo tanto, adquiere una carga negativa debido al exceso de los iones cloruro que se mueven con mayor lentitud. La carga que se desarrolla tiende a contrarrestar las diferencias en las tasas de difusión de los dos iones de tal manera que se alcanza una condición de equilibrio rápidamente. La diferencia de potencial resultante de esta separación de cargas puede ser de varias centésimas de un volt.

El potencial de unión a través de un puente salino típico de KCl es de unos cuantos milivolts.

La magnitud del potencial de unión líquida se puede minimizar colocando un puente salino entre las dos disoluciones. El puente salino es más efectivo si las movilidades de los iones positivos y negativos en el puente son casi iguales y sus concentraciones son grandes. Una disolución saturada de cloruro de potasio es buena desde ambos puntos de vista. El potencial de unión con un puente salino de este tipo es generalmente de unos cuantos milivolts.

21D ELECTRODOS INDICADORES

Los resultados de las determinaciones potenciométricas son las actividades de los analitos en comparación con la mayoría de los métodos analíticos que producen las concentraciones de los analitos. Recuerde que la actividad de una especie α_X está relacionada con la concentración molar de X por medio de la ecuación 10.2

$$a_x = \gamma_X[X]$$

donde γ_X es el coeficiente de actividad de X, un parámetro que varía con la fuerza iónica de la disolución. Dado que los datos potenciométricos dependen de las actividades, en la mayoría de los casos en este capítulo no es necesario hacer la aproximación usual de que $\alpha_X \approx [X]$.

Un electrodo indicador ideal responde de manera rápida y reproducible a los cambios en la concentración de un ion analito (o de un grupo de iones analito). Aunque ningún electrodo indicador tiene una respuesta absolutamente específica, en la actualidad existen algunos que son muy selectivos. Los electrodos indicadores son de tres tipos: metálicos, de membrana y transistores de efecto de campo sensible a iones.

21D.1 Electrodos indicadores metálicos

Es conveniente clasificar los electrodos indicadores metálicos en **electrodos de primera especie**, **electrodos de segunda especie** y **electrodos redox inertes**.

Electrodos de primera especie

Un electrodo de primera especie es un electrodo de metal puro que está en equilibrio directo con su catión en la disolución. Solo hay una reacción involucrada. Por ejemplo, el equilibrio entre el cobre y su catión Cu^{2+} es:

$$Cu^{2+}(ac) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$$

Para el cual:

$$E_{\text{ind}} = E^0_{\text{Cu}} - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = E^0_{\text{Cu}} + \frac{0.0592}{2}\log a_{\text{Cu}^{2+}} \qquad (21.2)$$

donde E_{ind} es el potencial de electrodo para el electrodo metálico y $a_{Cu^{2+}}$ es la actividad del ion (o en una disolución diluida, aproximadamente su concentración molar, $[Cu^{2+}]$).

Generalmente se expresa el potencial de electrodo del electrodo indicador en términos de la función p del catión ($pX = \log a_{Cu^{2+}}$). Por lo tanto, al sustituir esta definición de pCu en la ecuación 21.2 se obtiene:

$$E_{ind} = E^0_{Cu} + \frac{0.0592}{2}\log a_{Cu^{2+}} = E^0_{Cu} - \frac{0.0592}{2}pCu$$

Una expresión general para cualquier metal y su catión es:

$$E_{ind} = E^0_{X^{n+}/X} + \frac{0.0592}{n}\log a_{X^{n+}} = E^0_{X^{n+}/X} - \frac{0.0592}{n}\,pX \qquad (21.3)$$

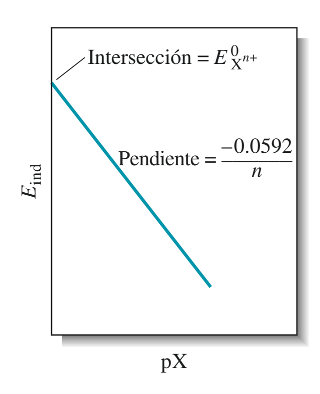


Figura 21.5 Gráfica de la ecuación 21.3 para un electrodo de primera especie.

La función está graficada en la **figura 21.5**.

Por muchas razones, los sistemas de electrodos de primera especie no son ampliamente utilizados en determinaciones potenciométricas. En primer lugar, los electrodos metálicos indicadores no son muy selectivos y responden no solo a sus propios cationes sino también a otros cationes que se reducen más fácilmente. Por ejemplo, un electrodo de cobre no puede ser utilizado para la determinación de iones cobre(II) en la presencia de iones plata(I) debido a que el potencial de electrodo depende también de la concentración de Ag^+. Además, muchos electrodos metálicos, como los de zinc y cadmio, solo pueden ser utilizados en disoluciones neutras o básicas debido a que se disuelven en la presencia de ácidos. Tercero, otros metales se oxidan tan fácilmente que solo pueden ser utilizados cuando las disoluciones del analito son desaireadas para eliminar el oxígeno. Finalmente, ciertos metales más duros, como el hierro, el cromo, el cobalto y el níquel, no producen potenciales reproducibles. Para estos electrodos, las gráficas de E_{ind} frente a pX producen pendientes que difieren de manera significativa e irregular de las pendientes teóricas (-0-0592/n). Por estas razones, los únicos sistemas de electrodos de primera especie que se ha utilizado en potenciometría son el de Ag/Ag^+ y el de Hg/Hg^{2+} en disoluciones neutrales y los de Cu/Cu^{2+}, Zn/Zn^{2+}, Cd/Cd^{2+}, Bi/Bi^{3+}, Tl/Tl^+ y Pb/Pb^{2+} en disoluciones desaireadas.

Electrodos de segunda especie

Los metales no solo funcionan como electrodos indicadores para sus propios cationes, sino que también responden a las actividades de aniones que forman precipitados poco solubles o complejos estables con dichos cationes. El potencial de un electrodo de plata, por ejemplo, correlaciona su reproducibilidad con la actividad del ion cloruro en una disolución saturada con cloruro de plata. En esta situación, la reacción del electrodo se puede escribir como:

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-(ac) \qquad E^0_{AgCl/Ag} = 0.222\ V$$

La expresión de Nernst para este proceso a 25 °C es:

$$E_{ind} = E^0_{AgCl/Ag} - 0.0592\log a_{Cl^-} = E^0_{AgCl/Ag} + 0.0592\ pCl \qquad (21.4)$$

La ecuación 21.4 muestra que el potencial de un electrodo de plata es proporcional a pCl, el logaritmo negativo de la actividad del ion cloruro. Por lo tanto, en una solución saturada con cloruro de plata, un electrodo de plata puede funcionar como electrodo indicador del segundo tipo de ión cloruro. Note que el signo del término logarítmico para un electrodo de este tipo es opuesto al de un electrodo de primera especie (véase la ecuación 21.3). Una gráfica del potencial de un electrodo de plata frente a pCl se muestra en la **figura 21.6**.

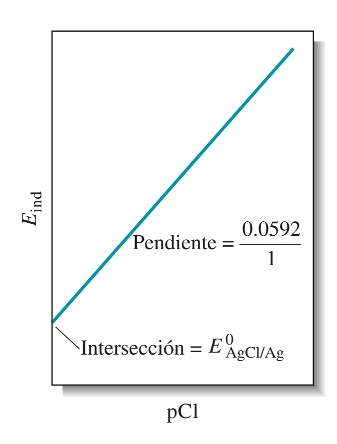


Figura 21.6 Gráfica de la ecuación 21.4 para un electrodo de segunda especie para el Cl^-.

Electrodos metálicos inertes para sistemas redox

Como se mencionó en el capítulo 18, varios conductores relativamente inertes responden a sistemas redox. Dichos materiales, como el platino, el oro, el paladio y el carbono, pueden ser utilizados para monitorear sistemas redox. Por ejemplo, el potencial de un electrodo de platino sumergido en una disolución de cerio(III) y cerio(IV) es:

$$E_{ind} = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - 0.0592 \log \frac{a_{Ce^{3+}}}{a_{Ce^{4+}}}$$

Un electrodo de platino es un electrodo indicador conveniente para valoraciones que involucran disoluciones estándar de cerio(IV).

21D.2 Electrodos indicadores de membrana2

Por casi un siglo, el método más conveniente para determinar el pH ha involucrado la medición del potencial que aparece a través de una delgada membrana de vidrio que separa dos disoluciones con diferentes concentraciones de iones hidrógeno. El fenómeno en el que se basa la medición fue reportado por primera vez en 1906 y hasta este momento ha sido estudiado extensivamente por muchos investigadores. Como resultado, la sensibilidad y selectividad de las membranas de vidrio hacia los iones hidrógeno se entiende razonablemente bien. Más aún, este entendimiento ha llevado al desarrollo de otros tipos de membranas que responden de manera selectiva a muchos otros iones.

Los electrodos de membrana en ocasiones son llamados **electrodos p-ion** debido a que los datos que se obtienen de ellos son presentados comúnmente como funciones de p, tal como pH, pCa o pNO_3. En esta sección se consideran los diferentes tipos de membranas p-ion.

Es importante resaltar al comienzo de este análisis que los electrodos de membrana son fundamentalmente distintos de los electrodos metálicos tanto en diseño como en principio. Se utilizará el electrodo de vidrio para mediciones de pH para ilustrar estas diferencias.

21D.3 El electrodo de vidrio para medir el pH

La **figura 21.7*a*** muestra una *celda* típica para medir el pH. La celda está formada por un electrodo indicador de vidrio y un electrodo de referencia saturado de calomelanos que está sumergido en la disolución de pH desconocido. El electrodo indicador está formado por una membrana delgada de vidrio sensible al pH que está sellada a uno de los extremos de un tubo de vidrio de paredes gruesas o de plástico. Dentro del tubo se encuentra un volumen pequeño de ácido clorhídrico diluido que está saturado con cloruro de plata. La disolución interna en algunos electrodos en una disolución amortiguadora que contiene el ion cloruro. Un alambre de plata en esta disolución forma un electrodo de referencia plata/cloruro de plata, el cual está conectado a una de las terminales de un potenciómetro. El electrodo de calomelanos está conectado a la otra terminal.

La membrana de un electrodo de vidrio típico (con un grosor de 0.03 a 0.1 mm) tiene una resistencia eléctrica de 50 a 500 MΩ.

La figura 27.1*a* y la representación de esta celda en la **figura 21.8** muestran que el sistema de electrodos de vidrio contiene dos electrodos de referencia: el electrodo de calomelanos externo y el electrodo de plata/cloruro de plata interno. Aunque el electrodo de referencia interno es parte del electrodo de vidrio, no es el elemento que detecta el pH. *El bulbo membranoso de vidrio en la punta del electrodo es el que responde al pH.* En un inicio, tal vez resulte inusual que un vidrio que parece aislante (véase la nota al margen) pueda ser utilizado para detectar iones, pero tenga en mente que siempre que hay una diferencia

[2] Algunas fuentes de información adicional sugeridas para este tema son R. S. Hutchins y L.G Bachas, *Manual de Técnicas Instrumentales para Química Analítica,* F.A. Settle, ed., Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1997; A. Evans, *Potenciometría y Electrodos Ion Selectivos,* Nueva York: Wiley, 1987; J. Koryta, *Iones, Electrodos y Membranas,* 2a. ed., Nueva York: Wiley, 1991.

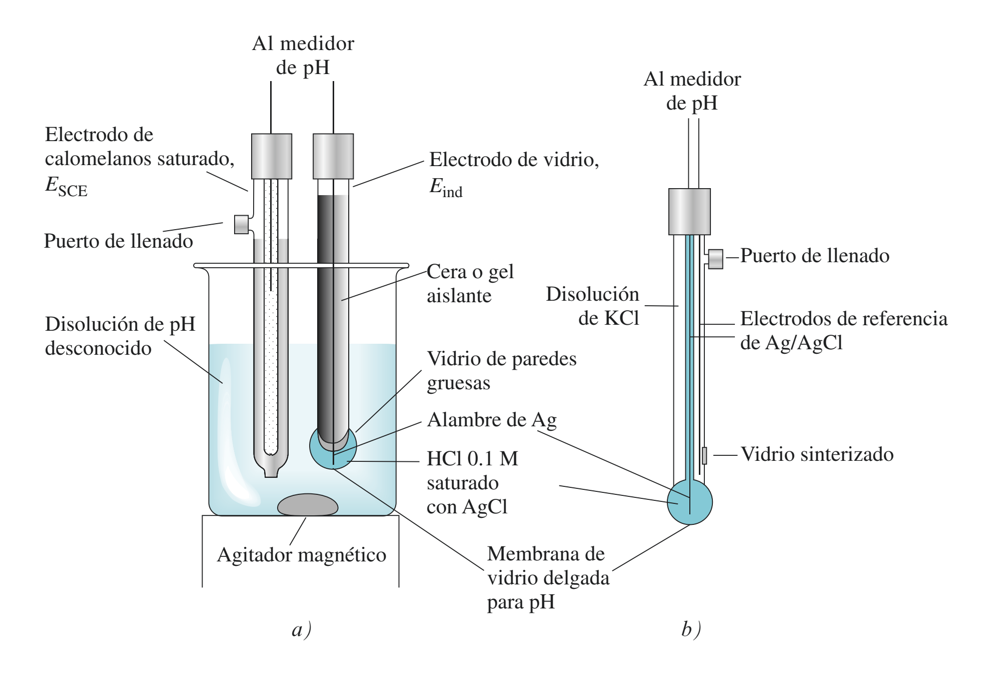


Figura 21.7 Sistema de electrodos típico para medir el pH. *a)* Electrodo de vidrio (indicador) y ECS (referencia) sumergidos en una solución de pH desconocido. *b)* Sonda combinada que consiste tanto del electrodo indicador de vidrio como de un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata. Un segundo electrodo de plata/cloruro de plata sirve como referencia interna para el electrodo de vidrio. Los dos electrodos están acomodados de manera concéntrica con el electrodo de referencia interno en el centro y el de referencia en el exterior. El electrodo de referencia hace contacto con la disolución del analito a través del vidrio sinterizado u otro medio poroso adecuado. Las sondas combinadas son la configuración para los electrodos de vidrio y la referencia más comunes para medir pH.

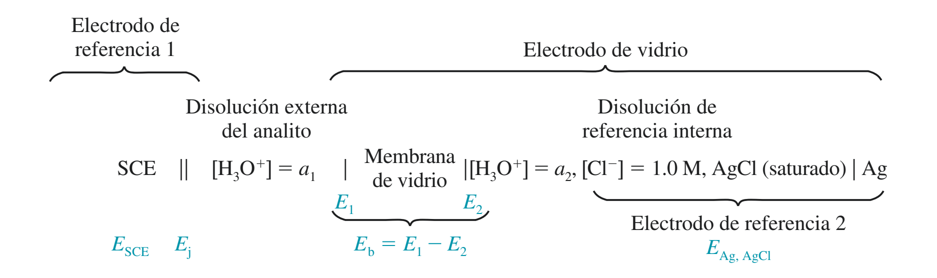


Figura 21.8 Diagrama de una celda de vidrio/calomelanos para la medición de pH. E_{ECS} es el potencial para el electrodo de referencia, E_j es el potencial de unión, a_1 es la actividad de los iones hidronio en la disolución del analito, E_2 y E_2 son los potenciales en ambos lados de la membrana de vidrio, E_b es el potencial en el límite y a_2 es la actividad del ion hidronio en la disolución de referencia interna.

de cargas a través de cualquier material también hay una diferencia de potencial eléctrico a través de dicho material. En el caso del electrodo de vidrio, la concentración (y la actividad) de los protones dentro de la membrana es constante. La concentración fuera de la membrana se determina por la actividad de los iones hidrógeno en la disolución del analito. Esta diferencia de concentraciones provoca la diferencia de potenciales que se mide con un pHímetro. Note que los electrodos de referencia interno y externo son solo el medio para producir contacto eléctrico con los dos lados de la membrana de vidrio y que sus potenciales son esencialmente constantes, con excepción del potencial de unión, el cual depende en cierta medida de la composición de la disolución del analito. Los potenciales de los dos electrodos de referencia dependen de las características electroquímicas de sus pares redox respectivos, pero el potencial a través de la membrana de vidrio depende de las características fisicoquímicas del vidrio y de su respuesta a las concentraciones iónicas en ambos lados de la membrana. Para entender la manera en que trabaja el electrodo de vidrio se debe explorar el mecanismo por el que se crea la diferencia de cargas a través de la membrana que produce el potencial de membrana. En las siguientes secciones se va a investigar este mecanismo y las características más importantes de estas membranas.

En la figura 21.7*b* se muestra la configuración más común para medir el pH con un electrodo de vidrio. En este arreglo, el electrodo de vidrio y su electrodo interno de referencia Ag/AgCl están colocados en el centro de un tubo cilíndrico. Rodeando el electrodo de vidrio se puede observar el electrodo de referencia externo, que generalmente es del tipo Ag/AgCl. La presencia del electrodo de referencia externo no es tan obvia como

en el arreglo de sonda dual de la figura 21.7*a*, pero el de una sola sonda o la combinada son mucho más convenientes y se pueden hacer más pequeñas que el sistema dual. La membrana de vidrio sensible al pH está unida a la punta del electrodo. Los electrodos de vidrio sensibles al pH se fabrican en muchas formas físicas y en diferentes tamaños (5 cm a 5 μm) para adaptarse a un gran número de aplicaciones industriales o de laboratorio.

Composición y estructura de las membranas de vidrio

Se ha investigado mucho para entender los efectos de la composición del vidrio en la sensibilidad de las membranas a los protones y otros cationes, y un gran número de formulaciones distintas se utilizan hoy en día para la fabricación de electrodos. El vidrio Corning 015, que ha sido ampliamente utilizado para la fabricación de membranas, consta de aproximadamente Na_2O 22%, CaO 6% y SiO_2 72%. Las membranas hechas con este vidrio poseen una excelente especificidad para los iones hidrógeno hasta un pH de 9 aproximadamente. Sin embargo, a valores de pH mayores, el vidrio comienza a responder al sodio, así como a otros cationes de una sola carga. Otras formulaciones de vidrio que se utilizan en la actualidad sustituyen en diferentes grados los iones sodio y calcio por iones bario y litio. Estas membranas tienen una selectividad superior, así como una vida media más grande.

Como se muestra en la figura 21.9, el vidrio de silicato que se utiliza para la fabricación de membranas consta de una red tridimensional de grupos en los que cada átomo de silicón está enlazado a cuatro átomos de oxígeno y cada átomo de oxígeno está compartido por dos átomos de silicio. En los espacios vacíos (intersticios) dentro de esta estructura se encuentran suficientes cationes para balancear la carga negativa de los grupos silicato. Los cationes de una sola carga, como el sodio y el litio, se pueden mover alrededor de la estructura y son responsables de la conductividad eléctrica en la membrana.

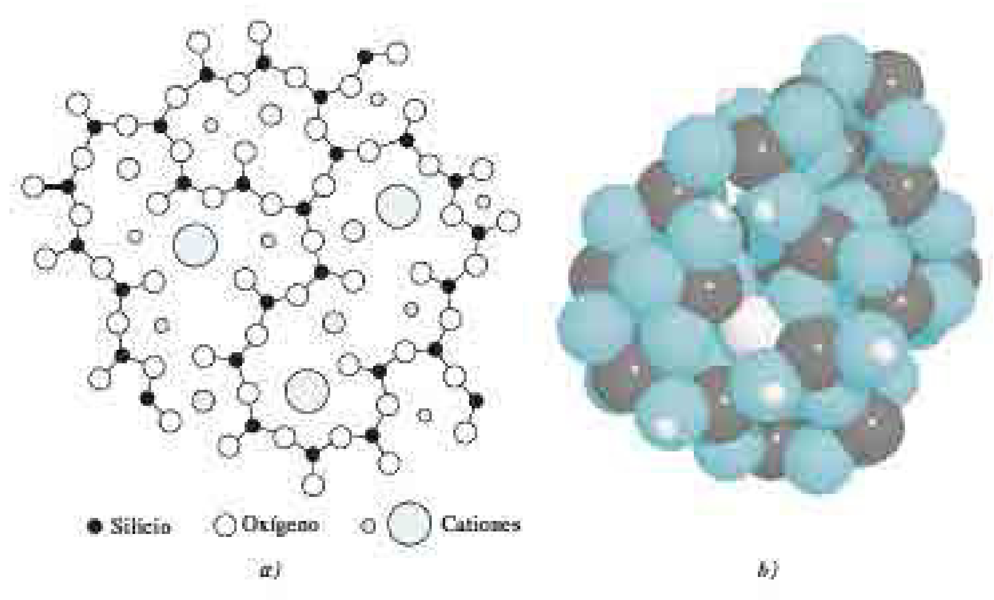


Figura 21.9 *a)* Vista de un corte transversal de la estructura de vidrio de silicato. Además de los tres enlaces Si-O mostrados, cada silicio está unido a un átomo de oxígeno adicional, ya sea por arriba o por debajo del plano de esta hoja. (Reimpreso y adaptado con permiso de G.A. Perley, *Anal. Chem.*, **1949**, *21*, 395, DOI: 10.1021/ac60027a013. Copyright 1949 American Chemical Society). *b)* Modelo que muestra la estructura tridimensional de sílice amorfa con un ion Na^+ (verde oscuro) y varios iones H^+ (verde claro) incorporados. Note que el ion Na^+ está rodeado por una jaula de átomos de oxígeno y que cada protón en la estructura amorfa está unido a oxígeno. Las cavidades en la estructura, su pequeño tamaño y la alta movilidad del protón aseguran que los protones puedan migrar profundamente en la superficie de la sílice. Otros cationes y moléculas de agua también se pueden incorporar en los intersticios de la estructura.

Las dos superficies de la membrana de vidrio se deben hidratar, ya que van a funcionar como un electrodo de pH. Los vidrios no higroscópicos no muestran una respuesta al pH. Hasta los vidrios higroscópicos pierden su sensibilidad al pH después de deshidratarse por su almacenamiento sobre un agente desecante. Este efecto es reversible, y la respuesta del electrodo de vidrio puede ser restaurada al sumergirlo en agua.

Los vidrios que absorben agua se llaman **higroscópicos**.

La hidratación de una membrana de vidrio sensible al pH involucra una reacción de intercambio iónico entre los cationes monovalentes en los intersticios de la estructura del vidrio y los iones hidrógeno de la disolución. El proceso involucra cationes $+1$ exclusivamente ya que los cationes $+2$ y $+3$ son retenidos con tal fuerza en la estructura del silicato que no pueden intercambiarse con iones en la disolución (o solución). La reacción de intercambio iónico puede escribirse como:

$$\underset{\text{soln}}{H^+} + \underset{\text{vidrio}}{Na^+Gl^-} \rightleftharpoons \underset{\text{soln}}{Na^+} + \underset{\text{vidrio}}{H^+Gl^-} \qquad (21.5)$$

Los átomos de oxígeno unidos a un solo átomo de silicio son los sitios Gl^- cargados negativamente en esta ecuación. La constante de equilibrio para este proceso es tan grande que las superficies de una membrana de vidrio hidratada están formadas en su mayoría por ácido silícico (H^+Gl^-). Una excepción a esta situación se da en medios altamente alcalinos, donde la concentración del ion hidrógeno es extremadamente pequeña y la concentración del ion sodio es grande. Bajo esta condición, una fracción significativa de los sitios está ocupada por iones sodio.

Potenciales de membrana

La parte baja de la figura 21.8 muestra cuatro potenciales que se desarrollan en una celda cuando se está determinando el pH con un electrodo de vidrio. Dos de estos potenciales, $E_{\text{Ag,AgCl}}$ y E_{Ecs} son los potenciales del electrodo de referencia, los cuales son constantes. Hay un tercer potencial, el potencial de unión, E_j, a través del puente salino que separa el electrodo de calomelanos de la disolución del analito. Esta unión y su potencial asociado se encuentran en todas las celdas utilizadas para hacer mediciones potenciométricas de la concentración de un ion. El cuarto y más importante potencial mostrado en la figura 21.8 es el **potencial límite**, E_b, *el cual varía con el pH de la disolución del analito.* Los dos electrodos de referencia solamente proveen contactos eléctricos con las disoluciones de tal manera que se pueden medir los cambios en el potencial límite.

El potencial límite

La figura 21.8 muestra que el potencial límite se determina con los potenciales, E_1 y E_2, que aparecen en las dos *superficies* de la membrana de vidrio. La fuente de estos potenciales es la carga que se acumula como consecuencia de las reacciones:

$$\underset{\text{vidrio}_1}{H^+Gl^-(s)} \rightleftharpoons \underset{\text{soln}_1}{H^+(ac)} + \underset{\text{vidrio}_1}{Gl^-(s)} \qquad (21.6)$$

$$\underset{\text{vidrio}_2}{H^+Gl^-(s)} \rightleftharpoons \underset{\text{soln}_2}{H^+(ac)} + \underset{\text{vidrio}_2}{Gl^-(s)} \qquad (21.7)$$

donde el subíndice 1 se refiere a la interfaz entre el exterior del vidrio y la disolución (o solución) del analito y el subíndice 2 se refiere a la interfaz entre la disolución interna y el interior del vidrio. Estas dos reacciones provocan que las dos superficies del vidrio se carguen negativamente con respecto a las disoluciones con las que están en contacto. Estas cargas negativas en las superficies producen los dos potenciales E_1 y E_2 mostrados en la figura 21.8. Las concentraciones del ion hidrógeno en las disoluciones en los dos lados de la membrana controlan las posiciones del equilibrio de las ecuaciones 21.7 y 21.8 que a su vez determinan a E_1 y E_2. Cuando las posiciones de los dos equilibrios difieren, la

superficie donde ha ocurrido la disociación más grande es negativa con respeto a la otra superficie. La diferencia de potencial resultante entre las dos superficies del vidrio es el potencial límite, que está relacionado con las actividades de los iones hidrógeno en cada una de las disoluciones por medio de la ecuación similar a la de Nernst:

$$E_b = E_1 - E_2 = 0.0592 \log \frac{a_1}{a_2} \tag{21.8}$$

donde a_1 es la actividad de la disolución del analito y a_2 es la actividad de la disolución interna. Para un electrodo de vidrio para pH, la actividad del ion hidrógeno en la disolución interna, a_2, se mantiene constante, de tal manera que la ecuación 21.8 se simplifica a:

$$E_b = L' + 0.0592 \log a_1 = L' - 0.0592 \text{ pH} \tag{21.9}$$

donde

$$L' = -0.0592 \log a_2$$

Por lo tanto, el potencial límite es una medida de la actividad del ion hidrógeno (pH) de la disolución externa.

El significado de los potenciales y de las diferencias de potencial mostradas en la ecuación 21.8 se ilustra por medio de los perfiles de potencial mostrados en la **figura 21.10**. Se presentan los perfiles a través de la membrana desde la disolución del analito en la izquierda a través de la membrana hasta la disolución interna a la derecha. Lo más importante que se debe notar sobre estos perfiles es que, a pesar de el potencial absoluto dentro

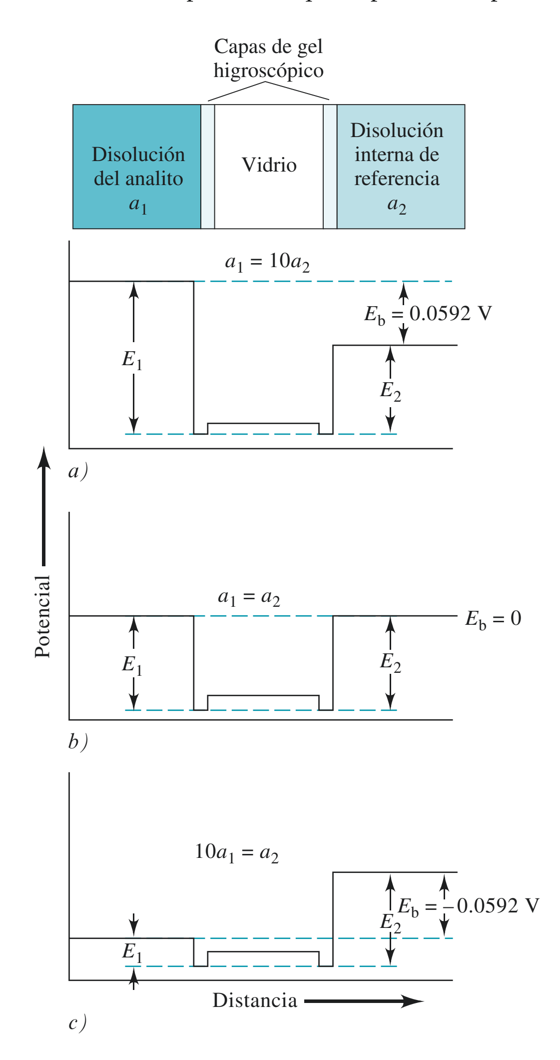


Figura 21.10 Perfil de potencial a través de una membrana de vidrio desde la disolución del analito hasta la disolución interna de referencia. Los potenciales de electrodo de referencia no se muestran.

de las capas higroscópicas o el vidrio, el potencial limite se determina por la *diferencia* de potencial a ambos lados de la membrana de vidrio, que se determina a su vez por la actividad de protones a ambos lados de la membrana.

El potencial de asimetría

Cuando se colocan disoluciones y electrodos de referencia idénticos a ambos lados de una membrana de vidrio, el potencial límite debería ser de cero, en principio. Frecuentemente, sin embargo, se encuentra un pequeño potencial de asimetría que cambia de manera gradual con el tiempo.

Las fuentes del potencial de asimetría son poco conocidas, pero sin duda incluyen causas tales como las diferencias en la tensión en las dos superficies de la membrana durante su fabricación, la abrasión mecánica de la superficie externa durante el uso y el desgaste químico de la superficie externa. Para eliminar el sesgo provocado por el potencial de asimetría, todos los electrodos de membrana deben ser calibrados contra una o más disoluciones estándar de analito. Las calibraciones deben ser llevadas a cabo por lo menos una vez al día y aún más seguido cuando el electrodo se utiliza frecuentemente.

El potencial del electrodo de vidrio

El potencial de un electrodo indicador de vidrio, E_{ind}, tiene tres componentes: 1) el potencial límite, dado por la ecuación 21.8; 2) el potencial del electrodo interno de referencia de Ag/AgCl; y 3) el pequeño potencial de asimetría, E_{asi}, que cambia lentamente con el tiempo. En forma de ecuación puede escribirse:

$$E_{ind} = E_b + E_{Ag/AgCl} + Easi$$

Sustituyendo E_b por la ecuación 21.9, se obtiene:

$$E_{ind} = L' + 0.0592 \log a_1 + E_{Ag/AgCl} + Easi$$

o

$$E_{ind} = L + 0.0592 \log a_1 = L - 0.0592 \text{ pH} \tag{21.10}$$

donde L es una combinación de los tres términos constantes. Compare ahora las ecuaciones 21.10 y 21.3. Aunque estas dos ecuaciones son similares en forma y ambos potenciales se producen por separación de cargas, recuerde que *los mecanismos de separación de cargas que dan como resultado estas expresiones son considerablemente distintos.*

El error alcalino

En disoluciones básicas, los electrodos de vidrio responden tanto a la concentración del ion hidrógeno como a la concentración de los iones de metales alcalinos. La magnitud resultante del error alcalino para cuatro membranas de vidrio distintas se muestra en la **figura 21.11** (curvas *C* a *F*). Estas curvas se refieren a disoluciones en las cuales la concentración del ion sodio se mantuvo constante a 1 M a medida que el pH variaba. Note que el error ($pH_{leído} - pH_{verdadero}$) es negativo (esto es, que los valores de pH medidos son más bajos que los valores verdaderos), lo que sugiere que el electrodo está respondiendo a los iones sodio, así como a los protones. Esta observación se confirma por los datos obtenidos para disoluciones que contienen diferentes concentraciones de ion sodio. Por lo tanto, a pH 12, el electrodo con una membrana Corning 015 (curva *C* en la figura 21.11) registró un pH de 11.3 cuando se sumergió en una disolución que tenía una concentración de ion sodio de 1 M, mientras que al sumergirse en una disolución 0.1 M de este ion registró un pH de 11.7. Todos los cationes monovalentes inducen un error alcalino cuya magnitud depende tanto del catión en cuestión como de la composición de la membrana de vidrio.

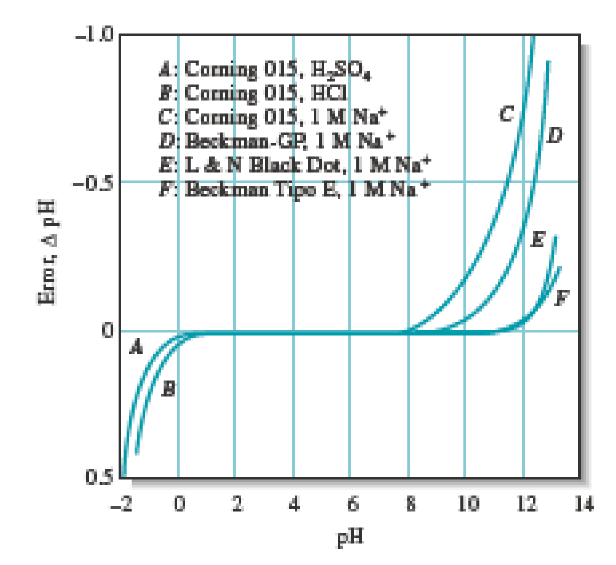


Figura 21.11 Errores ácido y alcalino a 25 °C para los electrodos de vidrio seleccionados (R.G. Bates, *Determinación de pH*, 2a. ed., p. 265. Nueva York: Wiley, 1973. Reimpreso con permiso del autor).

El error alcalino se puede explicar de manera satisfactoria al asumir que existe un equilibrio de intercambio entre los iones hidrógeno en la superficie del vidrio y los cationes en la disolución (o solución). Este proceso es simplemente el proceso inverso del mostrado en la ecuación 21.5.

$$\underset{\text{vidrio}}{H^+Gl^-} + \underset{\text{soln}}{B^+} \rightleftharpoons \underset{\text{vidrio}}{B^+Gl^-} + \underset{\text{soln}}{H^+}$$

donde B^+ representa a algún catión de una sola carga, como el ion sodio.

La constante de equilibrio para esta reacción es:

En la ecuación 21.11, b_1 representa la actividad de un catión de una sola carga, como Na^+ o K^+.

$$K_{ex} = \frac{a_1 b_1'}{a_1' b_1} \tag{21.11}$$

donde a_1 y b_1 representan las actividades de H^+ y B^+ en la disolución y a_1' y b_1' son las actividades de estos iones en la superficie del vidrio. La ecuación 21.11 se puede reordenar para obtener la relación de las actividades de B^+ y H^+ en la superficie del vidrio:

$$\frac{b_1'}{a_1'} = K_{ex}\frac{b_1}{a_1}$$

Para los vidrios que se utilizan en los electrodos de pH, K_{ex} suele ser tan pequeña que la relación de actividades b_1'/a_1' es minúscula. Sin embargo, esta situación difiere en medios fuertemente alcalinos. Por ejemplo, b_1'/a_1' para un electrodo sumergido en una disolución de pH 11 que tiene iones sodio a una concentración de 1 M (véase la figura 21.11) tiene $10^{11} \times K_{ex}$. Bajo estas condiciones, la actividad de los iones sodio en relación a los iones hidrógeno se hace tan grande que el electrodo responde a ambas especies.

Descripción de la selectividad

El efecto de un ion de metal alcalino en el potencial a través de la membrana puede ser determinado insertando un término adicional en la ecuación 21.9, con lo que se obtiene:

$$E_b = L' + 0.0592 \log (a_1 + k_{H,B} b_1) \tag{21.12}$$

El coeficiente de selectividad es una medida de la respuesta a otros iones de un electrodo ion selectivo.

donde $k_{H,B}$ es el **coeficiente de selectividad** para el electrodo. La ecuación 21.12 aplica no solamente para los electrodos indicadores de vidrio para el ion hidrógeno, sino también para todos los otros tipos de electrodos de membrana. Los coeficientes de selectividad

están en un intervalo que va de cero (sin interferencia) a valores mayores a la unidad. Por lo tanto, si un electrodo para el ion A responde 20 veces más fuerte al ion B que al ion A, $k_{H,B}$ tiene un valor de 20. Si la respuesta del electrodo al ion C es 0.001 de su respuesta al ion A (una situación más deseable), $k_{H,B}$ es 0.001.[3]

El producto de $k_{H,B}b_1$ para un electrodo de pH es generalmente pequeño en relación a a_1 suponiendo que el pH es menor a 9; bajo estas condiciones, la ecuación 21.12 se simplifica a la ecuación 21.9. En valores altos de pH y a concentraciones altas de un ion monovalente, el segundo término en la ecuación 21.12 asume el papel más importante en la determinación de E_b, y tiene lugar un error alcalino. Para electrodos diseñados de manera específica para trabajar en medios altamente alcalinos (curva E en la figura 21.11), la magnitud de $k_{H,B}b_1$ es bastante más pequeña que para los electrodos de vidrio ordinarios.

El error ácido

Como se muestra en la figura 21.11, el error de electrodo de vidrio típico exhibe un error de signo opuesto al error alcalino, en disoluciones de pH menor a 0.5. El error negativo ($pH_{leído} - pH_{verdadero}$) indica que las lecturas de pH tienen a ser muy altas en esta región. La magnitud del error depende de una variedad de factores y generalmente no es muy reproducible. Aún no se conocen todas las causas del error ácido, pero una es el efecto de saturación que ocurre cuando todos los sitios en la superficie del vidrio están ocupados con iones H^+. Bajo estas condiciones, el electrodo no puede responder más a incrementos posteriores en la concentración de H^+ y las lecturas de pH se vuelven muy altas.

21D.4 Electrodos de vidrio para otros cationes

El error alcalino de los primeros electrodos de vidrio que se crearon llevó a los investigadores a estudiar el efecto de la composición del vidrio en la magnitud de este error. Como consecuencia, se han desarrollado vidrios para los cuales el error alcalino es despreciable por debajo de un pH de 12 (véanse las curvas E y F de la figura 21.11). Con otros estudios se han descubierto composiciones de vidrio distintas que permiten la determinación de cationes diferentes al hidrógeno. La incorporación de Al_2O_3 o B_2O_3 en el vidrio tiene el efecto deseado. A la fecha se han desarrollado electrodos de vidrio que permiten la medición potenciométrica directa de especies monovalentes, como Na^+, K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+, Li^+ y Ag^+. Algunos de estos vidrios son razonablemente selectivos para un catión monovalente particular. Actualmente se pueden conseguir en el mercado electrodos de vidrio para Na^+, Li^+, NH_4^+ y para determinar la concentración de cationes monovalentes.

21D.5 Electrodos de membrana líquida

El potencial de los electrodos de membrana líquida se desarrolla a lo largo de la interfaz entre la disolución que contiene al analito y un intercambiador de iones líquido que se enlaza de manera selectiva con el ion analito. Estos electrodos se han desarrollado para hacer mediciones potenciométricas directas de numerosos cationes polivalentes, así como de ciertos aniones.

La **figura 21.12** es un esquema de un electrodo de membrana líquida para calcio. Consiste en una membrana conductora que une iones calcio de manera selectiva, una disolución interna que contiene una concentración fija de cloruro de calcio y un electrodo de plata que está cubierto con cloruro de plata para formar un electrodo de referencia interno.

[3]Para encontrar tablas de coeficientes de selectividad para una variedad de membranas y especies iónicas, véase Y. Umezawa, *Manual CRC de Electrodos Ión Selectivos: Coeficientes de Selectividad*, Boca Ratón, FL: CRC Press, 1990.

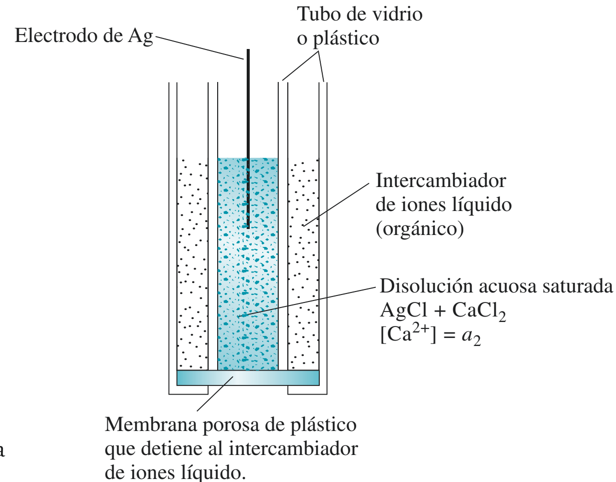


Figura 21.12 Diagrama de un electrodo de membrana líquida para Ca^{2+}.

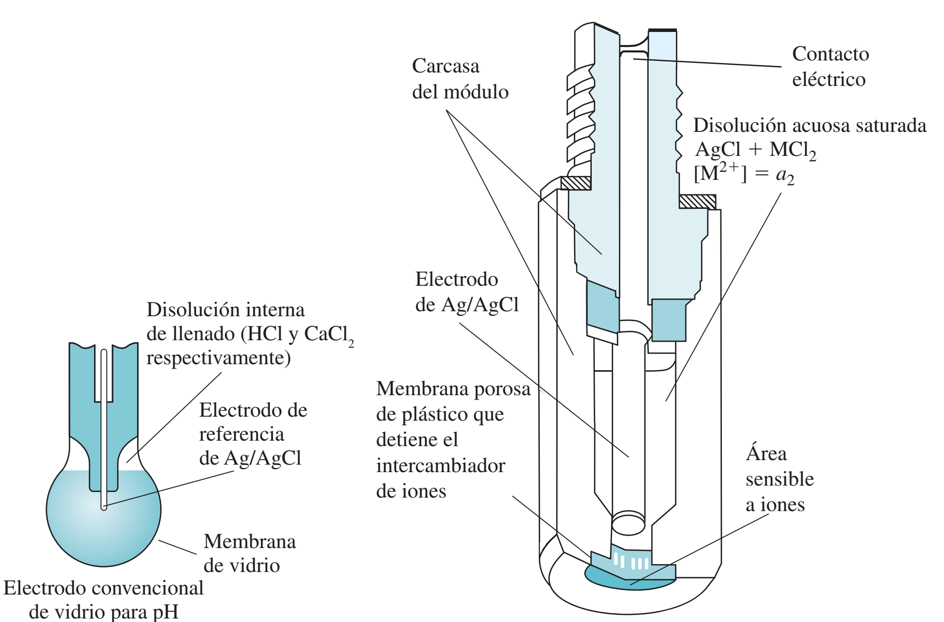


Figura 21.13 Comparación de un electrodo de membrana líquida para el ion calcio con un electrodo de vidrio para medir pH. (Cortesía de Thermo Orion, Beverly, MA.)

Note las similitudes que existen entre el electrodo de membrana líquida y el electrodo de vidrio, como se muestra en la **figura 21.13**. El componente activo de la membrana es un intercambiador de iones que consta de dialquil fosfato de calcio, el cual es prácticamente insoluble en agua. En el electrodo mostrado en las figuras 21.12 y 21.13, el intercambiador de iones está disuelto en un líquido orgánico inmiscible que es forzado por gravedad hacia los poros de un disco poroso hidrofóbico. Este disco sirve después como la membrana que separa la disolución interna de la disolución del analito. En un diseño más reciente, el intercambiador de iones se inmoviliza a través de un gel de cloruro de polivinilo que está adherido al extremo de un tubo que contiene la disolución interna y el electrodo de referencia (véase la figura 21.13, derecha). En cualquiera de los diseños se desarrolla un equilibrio de disociación en la membrana de cada interfaz que es análogo a las ecuaciones 21.6 y 21.7:

El término **hidrofobia** significa *miedo al agua*. El disco hidrofóbico es poroso hacia los líquidos orgánicos, pero repele el agua.

$$\underset{\text{orgánico}}{[(RO)_2POO]_2Ca} \rightleftharpoons \underset{\text{orgánico}}{2(RO)_2POO^-} + \underset{\text{acuoso}}{Ca^{2+}}$$

donde R es un grupo alifático de elevada masa molecular. Como sucede con el electrodo de vidrio, se desarrolla un potencial a través de la membrana cuando el grado de disociación del intercambiador de iones en una superficie difiere de aquel en la otra superficie.

El potencial es el resultado de las diferencias en la actividad del ion calcio entre la disolución interna y externa. La relación entre el potencial de membrana y las actividades del ion calcio está dada por una ecuación que es similar a la ecuación 21.8:

$$E_b = E_1 - E_2 = \frac{0.0592}{2} \log \frac{a_1}{a_2} \tag{21.13}$$

donde a_1 y a_2 son las actividades del ion calcio en la disolución externa del analito y la disolución estándar interna, respectivamente. Dado que la actividad del ion calcio de la disolución interna es constante:

$$E_b = N + \frac{0.0592}{2} \log a_1 = N - \frac{0.0592}{2} \text{pCa} \tag{21.14}$$

donde N es una constante (compare las ecuaciones 21.14 y 21.9). Note que, debido a que el calcio es divalente, el valor de n en el denominador del coeficiente del término logarítmico es igual a 2.

Está reportado que la sensibilidad del electrodo de membrana líquida para iones calcio es 50 veces mayor que para el ion magnesio y 1000 veces mayor que para los iones sodio o potasio. Se pueden medir actividades del ion calcio tan bajas como 5×10^{-7} M. El desempeño del electrodo es independiente del pH en un intervalo de pH entre 5.5 y 11. A niveles de pH más bajos, los iones hidrógeno reemplazan indudablemente a algunos de los iones calcio en el intercambiador; entonces el electrodo se vuelve sensible al pH y al pCa.

El electrodo de membrana líquida para el ion calcio es una herramienta muy valiosa para la investigación fisiológica debido a que este ion desempeña una función importante en procesos biológicos como la conducción nerviosa, la formación de hueso, la contracción muscular, la expansión y contracción cardiaca, la función de los túbulos renales, y tal vez en la hipertensión. La mayoría de estos procesos están más influenciados por la actividad que por la concentración del ion calcio; la actividad, por supuesto, es un parámetro que puede ser medido por el electrodo de membrana. Por lo tanto, el electrodo para el ion calcio, así como el electrodo para el ion potasio y otros electrodos, se consideran herramientas importantes para el estudio de muchos procesos fisiológicos.

❮ Los microelectrodos ion selectivos se pueden utilizar para hacer mediciones de las actividades de un ion en un organismo vivo.

Un electrodo de membrana líquida específico para el ion potasio también tiene un gran valor para los fisiólogos debido a que el transporte de señales neurales parece involucrar el movimiento de este ion a través de las membranas nerviosas. La investigación sobre este proceso requiere un electrodo que pueda detectar pequeñas concentraciones del ion potasio en un medio que contiene concentraciones mucho mayores del ion sodio. Varios electrodos de membrana líquida parecen cumplir esta condición de manera prometedora. Uno esta basado en el antibiótico valinomicina, un éter cíclico que tiene una alta afinidad por el ion potasio. De igual importancia es la observación de que una membrana líquida que consiste en valinomicina en éter difenílico es 10^4 veces tan responsiva hacia el ion potasio como hacia el ion sodio.[4] La **figura 21.14** es una micrografía de un electrodo diminuto que se utiliza para determinar el contenido de potasio de una célula individual.

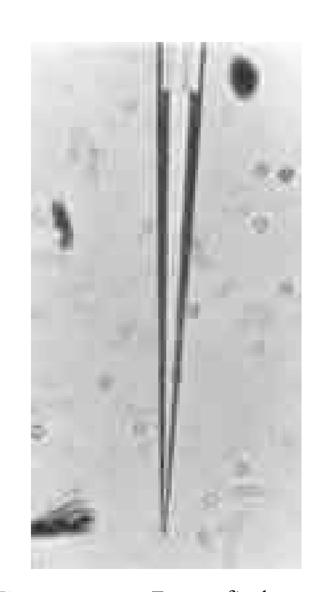


Figura 21.14 Fotografía de un microelectrodo líquido de intercambio de iones para potasio, el cual tiene un intercambiador de iones de 125 μm en la punta. El aumento de la foto original fue de 400X. (Reimpreso con permiso de *Anal. Chem.*, marzo **1971**, *43*(3), 89A-93A. Copyright 1971 American Chemical Society.)

La **tabla 21.2** enlista algunos de los electrodos de membrana líquida que están disponibles en casas comerciales. Los electrodos sensibles a aniones enlistados hacen uso de una disolución que contiene una resina intercambiadora de aniones en un disolvente orgánico. Se han desarrollado electrodos de membrana líquida para Ca^{2+}, K^+, NO_3^- y BF_4^- en los cuales el líquido intercambiador está detenido en un gel de cloruro de polivinilo. Tienen la misma apariencia que los electrodos cristalinos, los cuales se consideran en la siguiente sección. En el artículo 21.1 se describe un electrodo de membrana líquida selectivo a iones de fabricación en el laboratorio.

[4] M.S. Frant y J.W. Ross, Jr., *Science*, **1970**, *167*, 987, DOI: 10.1126/science.1673920.987.

TABLA 21.2

Características de algunos electrodos de membrana líquida*

Ion analito	Intervalo de concentraciones, M †	Interferencias mayores ‡
NH_4^+	10^0 a 5×10^{-7}	<1 H^+, 5×10^{-1} Li^+, 8×10^{-2}, Na^+, 6×10^{-4} K^+, 5×10^{-2} Cs^+, >1 Mg^{2+}, >1 Ca^{2+}, >1 Sr^{2+}, >0.5 Sr^{2+}, 1×10^{-2} Zn^{2+}
Cd^{2+}	10^0 a 5×10^{-7}	Hg^{2+} y Ag^+ (envenenan al electrodo a $>10^{-7}$ M), Fe^{3+} (at $>0.1[Cd^{2+}]$, Pb^{2+} (at $>[Cd^{2+}]$), Cu^{2+} (posible)
Ca^{2+}	10^0 a 5×10^{-7}	10^{-5} Pb^{2+}; 4×10^{-3} Hg^{2+}, H^+, 6×10^{-3} Sr^{2+}; 2×10^{-2} Fe^{2+}; 4×10^{-2} Cu^{2+}; 5×10^{-2} Ni^{2+}; 0.2 NH_3; 0.2 Na^+; 0.3 $Tris^+$; 0.3 Li^+; 0.4 K^+; 0.7 Ba^{2+}; 1.0 Zn^{2+}; 1.0 Mg^{2+}
Cl^-	10^0 a 5×10^{-6}	Máxima relación permitida de interferencia a $[Cl^-]$: OH^- 80, Br^- 3×10^{-3}; I^- 5×10^{-7}, S^{2-} 10^{-6}, CN^- 2×10^{-7}, NH_3 0.12, $S_2O_3^{2-}$ 0.01
BF_4^-	10^0 a 7×10^{-6}	5×10^{-7} ClO_4^-; 5×10^{-6} I^-; 5×10^{-5} ClO_3^-; 5×10^{-4} CN^-; 10^{-3} Br^-; 10^{-3} NO_2^-; 5×10^{-3} NO_3^-; $3 \times 10^{-3}$$HCO_3^-$, 5×10^{-2} Cl^-; 8×10^{-2} $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}; 0.2 OAc^-; 0.6 F^-; 1.0 SO_4^{2-}
NO_3^-	10^0 a 7×10^{-6}	$10^{-7}$$ClO_4^-$; 5×10^{-6}; I^-; 5×10^{-5} ClO_3^-; 10^{-4} CN^-; 7×10^{-4} Br^-; 10^{-3} HS^-; 10^{-2} HCO_3^-, 2×10^{-2} CO_3^{2-}; 3×10^{-2} Cl^-; 5×10^{-2} $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}; 0.2 OAc^-; 0.6 F^-; 1.0 SO_4^{2-}
NO_2^-	1.4×10^{-6} a 3.6×10^{-6}	7×10^{-1} salicilato, 2×10^{-3} I^-, 10^{-1} Br^-, 3×10^{-1} ClO_3^-, 2×10^{-1} acetato, 2×10^{-1} HCO_3^-, 2×10^{-1} NO_3^-, 2×10^{-1} SO_4^{2-}, 1×10^{-1} Cl^-, 1×10^{-1} ClO_4^-, 1×10^{-1} F^-
ClO_4^-	10^0 a 7×10^{-6}	2×10^{-3} I^-; 2×10^{-2} ClO_3^-; 4×10^{-2} CN^-, Br^-; 5×10^{-2} NO_2^-, NO_3^-; 2 HCO_3^-, CO_3^{2-}; Cl^-, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, OAc^-, F^-, SO_4^{2-}
K^+	10^0 a 1×10^{-6}	3×10^{-4} Cs^+; 6×10^{-3} NH_4^+, Tl^+; 10^{-2} H^+; 1.0 Ag^+, $Tris^+$; 2.0 Li^+, Na^+
Dureza del agua ($Ca^{2+}+Mg^{2+}$)	10^{-3} a 6×10^{-6}	3×10^{-5} Cu^{2+}, Zn^{2+}; 10^{-4} Ni^{2+}; 4×10^{-4} Sr^{2+}; 6×10^{-5} Fe^{2+}; 6×10^{-4} Ba^{2+}; 3×10^{-2} Na^+; 0.1 K^+

Todos los electrodos son de membrana plástica. Todos los valores son los coeficientes de selectividad a menos que se diga lo contrario.
†Del catálogo de producto, Boston, MA: Thermo Orion, 2006.
‡Del manual de instrucciones del producto, Boston, MA: Thermo Orion, 2003.

ARTÍCULO 21.1

Un electrodo de membrana líquida ion selectivo fácil de construir

Se puede construir un electrodo de membrana líquida ion selectivo con material de vidrio y químicos que están disponibles en la mayoría de los laboratorios.[5] Todo lo que se necesita es un potenciómetro, un par de electrodos de referencia, un tubo de vidrio sinterizado o un crisol, trimetilclorosilano y un intercambiador de iones líquido.

Primero se corta el crisol (o alternativamente, el tubo sinterizado), como se muestra en la **figura 21A.1**. Se limpia y seca cuidadosamente el crisol y después se recubre con un poco de trimetilclorosilano. Este recubrimiento hace que el vidrio del crisol se vuelva hidrofóbico. Se enjuaga el crisol con agua, se seca y se le aplica el líquido intercambiador comercial. Después de un minuto se remueve el exceso de intercambiador. Se añaden unos mililitros de una solución del ion de interés a 10^{-2} M al crisol, se inserta el electrodo de referencia en la disolución y *¡voilà!*, se tiene un electrodo ion selectivo. Los detalles exactos del lavado, el secado y la preparación del electrodo se pueden encontrar en el artículo original.

Se conectan el electrodo ion selectivo y el electrodo de referencia al potenciómetro, como se muestra en la figura 21A.1. Se prepara una serie de disoluciones estándar del ion de interés, se mide el potencial de celda para cada concentración, se grafica una curva de

[5] Véase T.K. Christopoulus y E.P. Diamandis, *J. Chem. Educ.*, **1998**, *65*, 648, *DOI: 10.1021/ed065p648.

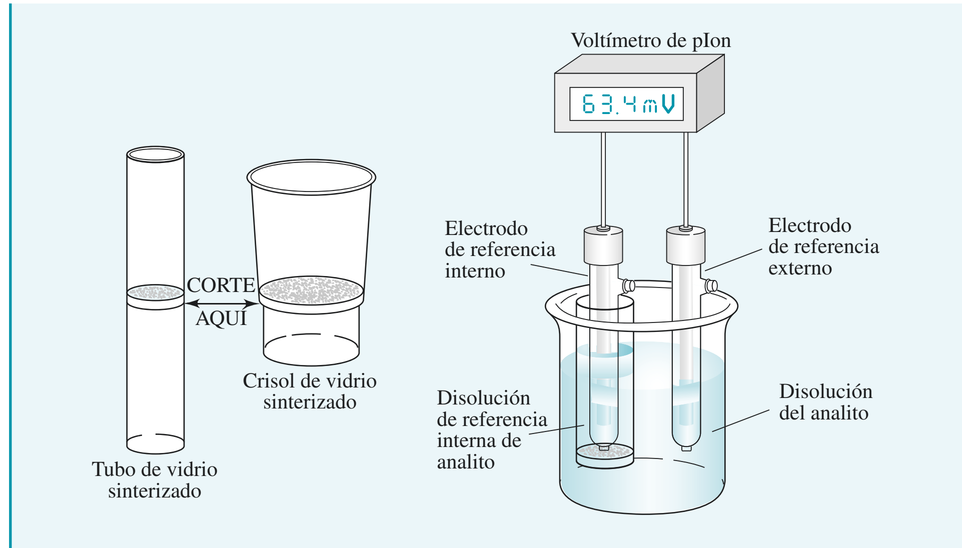


Figura 21F.1 Un electrodo de membrana líquida hecho en el laboratorio.

trabajo de E_{celda} frente a log c y se lleva a cabo un análisis de mínimos cuadrados de los datos (véase el capítulo 8). Se compara la pendiente de la línea con la pendiente teórica de (0.0592V)/n. Se mide el potencial para una disolución desconocida del ion y se calcula la concentración a partir de los parámetros de los mínimos cuadrados.

21D.6 Electrodos de membrana cristalina

Se ha llevado a cabo una cantidad considerable de trabajo para desarrollar membranas sólidas que sean selectivas hacia los aniones de la misma manera en la que algunos vidrios responden a los cationes. Como se ha explicado anteriormente, los sitios aniónicos en la superficie de un vidrio explican la selectividad de una membrana hacia ciertos cationes. Por analogía, se puede esperar que una membrana con sitios catiónicos responda selectivamente hacia los aniones.

Las membranas preparadas a partir de pequeñas esferas fundidas de haluros de plata se han utilizado con éxito en la preparación de electrodos para la determinación selectiva de iones cloruro, bromuro y yoduro. Además, un fabricante ofrece un electrodo basado en una membrana policristalina de Ag_2S para la determinación del ion sulfuro. En ambos tipos de membranas, los iones plata son lo suficientemente móviles como para conducir la electricidad a través del medio sólido. Las mezclas de PbS, CdS y CuS con Ag_2S producen membranas que son selectivas para Pb^{2+}, Cd^{2+} y Cu^{2+}, respectivamente. El ion plata debe estar presente en estas membranas para conducir la electricidad porque los iones divalentes son inmóviles en los cristales. El potencial que se desarrolla a través de los electrodos cristalinos de estado sólido se describe por una relación similar a la ecuación 21.9.

En casas comerciales se encuentra a la venta un electrodo cristalino para el ion fluoruro. La membrana consiste en una rebanada de un solo cristal de fluoruro de lantano recubierta con fluoruro de europio(II) para mejorar su conductividad. La membrana, sostenida entre la disolución de referencia y la disolución que se va a medir, muestra una respuesta teórica a los cambios en la actividad del ion fluoruro de 10^0 a 10^{-6} M. El electrodo es selectivo para el ion fluoruro sobre otros aniones comunes por muchos órdenes de magnitud; únicamente el ion hidróxido parece ofrecer suficiente interferencia.

Algunos electrodos de estado sólido disponibles de manera comercial están enlistados en la **tabla 21.3**.

TABLA 21.3

Características de los electrodos cristalinos de estado sólido*

Ion analito	Intervalo de concentraciones, M	Interferencias mayores
Br^-	10^0 a 5×10^{-6}	CN^-, I^-, S^{2-}
Cd^{2+}	10^{-1} a 1×10^{-7}	Fe^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}
Cl^-	10^0 a 5×10^{-5}	CN^-, I^-, Br^-, S^{2-}, OH^-, NH_3
Cu^{2+}	10^{-1} a 1×10^{-8}	Hg^{2+}, Ag^+, Cd^{2+}
CN^-	10^{-2} a 1×10^{-6}	S^{2-}, I^-
F^-	Sat. a 1×10^{-6}	OH^-
I^-	10^0 a 5×10^{-8}	CN^-
Pb^{2+}	10^{-1} a 1×10^{-6}	Hg^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}
Ag^+/S^{2-}	Ag^+: 10^0 a 1×10^{-7} S^{2-}: 10^0 a 1×10^{-7}	Hg^{2+}
SCN^-	10^0 a 5×10^{-6}	I^-, Br^-, CN^-, S^{2-}

*Tomado de la *Guía Orion para el Análisis de Iones*, Boston, MA: Thermo Orion, 1992.

21D.7 Transistores de efecto de campo sensibles a iones (TECSI)

El **transistor de efecto de campo**, o **transistor de efecto de campo de óxido metálico (TECOM),** es un dispositivo semiconductor muy pequeño y de estado sólido que es ampliamente utilizado en las computadoras y en otros circuitos eléctricos como interruptor para controlar el flujo de corriente en los circuitos. Uno de los problemas de utilizar este tipo de dispositivos en circuitos electrónicos es su elevada sensibilidad a las impurezas iónicas en superficies, por lo que se ha gastado una gran cantidad de dinero y esfuerzo por parte de la industria electrónica para minimizar o eliminar esta sensibilidad con el fin de producir transistores estables.

El término **TECSI** significa transistor de efecto de campo sensible a iones.

Los científicos han explotado la sensibilidad de los TECOM hacia las impurezas iónicas en las superficies para la determinación potenciométrica selectiva de varios iones. Estos estudios han llevado al desarrollo de un gran número de **transistores de efecto de campo sensibles a iones** llamados **TECSI.** La teoría de su sensibilidad selectiva a iones se comprende bien y se describe en el artículo 21.2.[6]

Los TECSI ofrecen un número significativo de ventajas sobre otros electrodos de membrana, como su dureza, pequeño tamaño, respuesta rápida, baja impedancia eléctrica y el hecho de que son inertes en ambientes extremos. En comparación con los electrodos de membrana, los TECSI no requieren hidratación antes de utilizarse y se pueden almacenar

ARTÍCULO 21.2

Estructura y desempeño de los transistores de efecto de campo sensibles a iones

El transistor de efecto de campo de óxido metálico (TECOM) es un dispositivo semiconductor de estado sólido que se utiliza ampliamente en la fabricación de interruptores de señales en las computadoras y en muchos otros tipos de circuitos electrónicos. La **figura 21A.2** muestra un diagrama de corte transversal *a)* y un diagrama de símbolos *b)* para un TECOM en modo de incremento de canal-*n*. Las técnicas de fabricación de los semiconductores modernos se utilizan para construir el TECOM en la superficie de una pieza de un semiconductor tipo *p* conocida como sustrato. Para una discusión de los semiconductores de tipo *p* y de tipo *n*, lea los párrafos sobre los fotodiodos de silicio en la sección 25A.4. Como se muestra en la figura 21A.2*a*, se forman dos islas de semiconductores tipo *n* en la superficie de un sustrato

[6] Para una explicación detallada sobre la teoría de los TECSI, véase J. Janata, *Principios de sensores químicos*, 2a. ed., Nueva York: Plenum, 2009, pp. 156-167.

de tipo *p*, y la superficie se cubre después con SiO_2 como aislante. El último paso en el proceso de fabricación consiste en depositar los conductores metálicos que se utilizan para conectar el TECOM a un circuito externo. Hay un total de cuatro conexiones como estas en el drenaje, la compuerta, la fuente y el sustrato, como se muestra en la figura.

El área en la superficie del material tipo *p* entre el drenaje y la fuente se llama canal (véase el área sombreada en la figura 21A.2*a*). Note que el canal está separado de la conexión de la compuerta por una capa aislante de SiO_2. Cuando un potencial eléctrico se aplica entre la compuerta y la fuente, la conductividad eléctrica del canal se incrementa por un factor que esta relacionado con la magnitud del potencial aplicado.

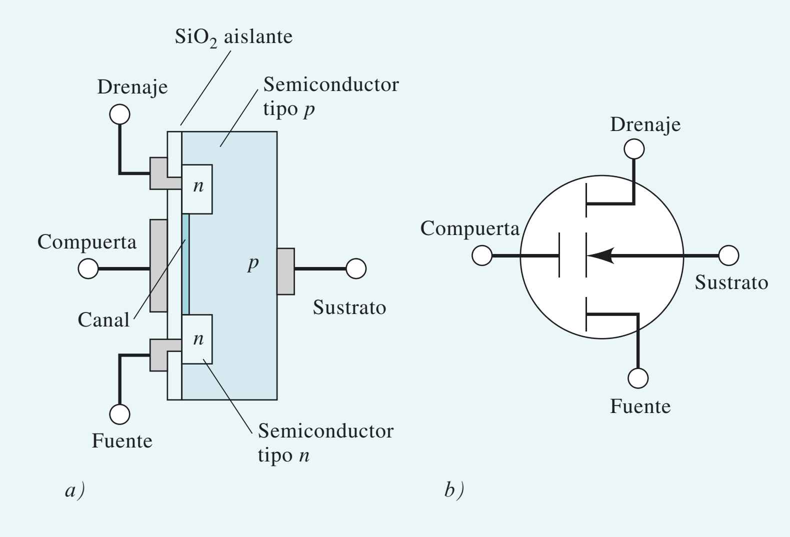


Figura 21A.2 Un transistor de efecto de campo óxido metálico (TECOM). *a)* Diagrama de corte transversal. *b)* Símbolos de circuito.

El **transistor de efecto de cambo sensible a iones**, o **TECSI**, es muy similar en construcción y función a un TECOM en un modo de incremento de canal-*n*. El TECSI difiere únicamente en que la variación en la concentración de los iones de interés produce el voltaje de compuerta variable para controlar la conductividad del canal. Como se muestra en la **figura 21A.3**, en lugar del contacto metálico usual, la cara del TECSI está cubierta con una capa aislante de nitruro de silicio. La disolución analítica, que contiene iones hidronio en este ejemplo, está en contacto con esta capa aislante y con el electrodo de referencia. La superficie del aislante de la compuerta funciona de manera muy parecida a la superficie de un electrodo de vidrio. Los protones de los iones hidronio en la disolución de prueba se absorben por sitios microscópicos en el nitruro de silicio. Cualquier cambio en la concentración (o en la actividad) de iones hidronio en la disolución produce un cambio en la concentración de protones adsorbidos. El cambio en la concentración de protones adsorbidos provoca un cambio en el potencial electroquímico entre la compuerta y la fuente que a su vez cambia la conductividad del canal del TECSI. La conductividad del canal se puede monitorear electrónicamente para producir una señal que es proporcional al logaritmo de la actividad del ion hidronio en la disolución. Note que todo el TECSI, con excepción del aislante de la compuerta, está cubierto con un encapsulante polimérico para aislar todas las conexiones eléctricas de la disolución del analito.

La superficie sensible a iones del TECSI es sensible por naturaleza a los cambios de pH, pero el dispositivo puede ser modificado de tal manera que se haga sensible a otras especies cubriendo el nitruro de silicio que aísla la compuerta con un polímero que contenga moléculas que tiendan a formar complejos con otras especies diferentes al ion hidronio.

(continúa)

Figura 21A.3 Transistor de efecto de campo sensible a iones (TECSI) para medir pH.

Más aún, varios TECSI pueden ser fabricados en el mismo sustrato de tal manera que se puedan realizar mediciones múltiples al mismo tiempo. Todos los TECSI pueden detectar las mismas especies para aumentar su exactitud y su confiabilidad, o cada TECSI puede ser recubierto con un polímero distinto de tal manera que se puedan hacer mediciones de varias especies. Su pequeño tamaño (entre 1 y 2 mm^2), su rápido tiempo de respuesta en comparación con los electrodos de vidrio y su resistencia sugieren que los TECSI pueden ser los detectores de iones del futuro para muchas aplicaciones.

indefinidamente en estado seco. A pesar de todas estas ventajas, no aparecieron electrodos TECSI específicos para iones en el mercado hasta principios de la década de 1990, casi 20 años después de su invención. La razón de este retraso es que los fabricantes eran incapaces de desarrollar la tecnología necesaria para encapsular los dispositivos con el fin de obtener un producto estable y sin derivas. En la actualidad, varias compañías producen TECSI para la determinación de pH; sin embargo, al momento de escribir este libro, esos electrodos no se utilizan rutinariamente, al contrario del electrodo de vidrio para pH.

21D.8 Sondas sensibles a gases

Una **sonda sensible a gases** es una *celda* galvánica cuyo potencial está relacionado a la concentración de un gas en una disolución. En los folletos de las compañías distribuidoras de estos instrumentos, estos dispositivos suelen ser llamados electrodos sensibles a gases, lo cual es un error, como se explicará más adelante en esta sección.

La **figura 21.15** ilustra las características esenciales de una sonda potenciométrica sensible a gases, la cual consiste en un tubo que contiene un electrodo de referencia, un electrodo con selectividad iónica y una disolución electrolítica. Una membrana delgada, reemplazable y permeable a gases está fija en uno de los extremos del tubo y sirve como barrera entre la disolución interna y la disolución del analito. Como se puede ver en la figura 21.15, este dispositivo es una celda electroquímica completa, y la denominación de celda es más correcta que la de electrodo, aunque este último término es frecuentemente utilizado en los anuncios de los fabricantes de instrumentos. Las sondas sensibles a gases son ampliamente utilizadas para determinar los gases disueltos en el agua y en otros disolventes.

Composición de la membrana

Una *membrana microporosa* se fabrica a partir de un polímero hidrofóbico. Como su nombre lo indica, la membrana es altamente porosa (el tamaño promedio del poro es menor a 1 μm) y permite el paso libre de gases; al mismo tiempo, el polímero repelente al agua previene que el agua y los iones del soluto entren a los poros. El grosor de la membrana es de 0.1 mm aproximadamente.

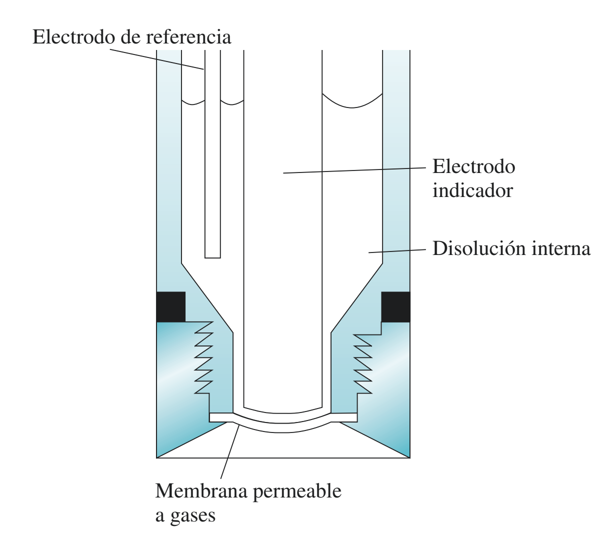


Figura 21.15 Diagrama de una sonda sensible a gases.

Mecanismo de respuesta

Al utilizar dióxido de carbono como ejemplo, se puede representar la transferencia de gases a la disolución interna en la figura 21.15 con el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\underset{\text{disolución del analito}}{CO_2(ac)} \rightleftharpoons \underset{\text{poros de la membrana}}{CO_2(g)}$$

$$\underset{\text{poros de la membrana}}{CO_2(g)} \rightleftharpoons \underset{\text{disolución interna}}{CO_2(aq)}$$

$$CO_2(ac) + 2H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{disolución interna}}{HCO_3^- + H_3O^+}$$

El último equilibrio hace que cambie el pH de la superficie interna de la película. Este cambio es detectado por el sistema de electrodos interno de vidrio/calomelanos. Una descripción del proceso global se obtiene al sumar las ecuaciones para los tres equilibrios, con lo que se obtiene:

$$\underset{\text{disolución del analito}}{CO_2(aq)} + 2H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{disolución interna}}{HCO_3^- + H_3O^+}$$

La constante de equilibrio termodinámico K para esta reacción global es:

$$K = \frac{(a_{H_3O^+})_{int}(a_{HCO_3^-})_{int}}{(a_{CO_2})_{ext}}$$

Para especies neutras como el CO_2, $a_{CO_2} = [CO_2(ac)]$, de tal manera que

$$K = \frac{(a_{H_3O^+})_{int}(a_{HCO_3^-})_{int}}{[CO_2(ac)]_{ext}}$$

donde $[CO_2(ac)]_{ext}$ es la concentración molar del gas en la disolución del analito. Para que el potencial de celda medido varíe de manera lineal con el logaritmo de la concentración de dióxido de carbono en la disolución externa, la actividad del ion hidrógeno carbonato o carbonato ácido de la disolución interna debe ser lo suficientemente grande para que no se altere

de manera significativa con el dióxido de carbono que entra desde la disolución externa. Asumiendo que $(a_{HCO_3^-})_{int}$ es constante, se pueden reordenar las anteriores ecuaciones a:

$$\frac{(a_{H_3O^+})_{int}}{[CO_2(ac)]_{ext}} = \frac{K}{(a_{HCO_3^-})_{int}} = K_g$$

Si se permite que a_1 sea la actividad del ion hidrógeno en la disolución interna, se reordena esta ecuación para obtener:

$$(a_{H_3O^+})_{int} = a_1 = K_g[CO_2(ac)]_{ext} \quad (21.15)$$

Al sustituir la ecuación 21.15 en la ecuación 21.10, se encuentra:

$$E_{ind} = L + 0.0592 \log a_1 = L + 0.0592 \log K_g[CO_2(ac)]_{ext}$$
$$= L + 0.0592 \log K_g + 0.0592 \log [CO_2(ac)]_{ext}$$

Al combinar los dos términos constantes para obtener una nueva constante L′ se llega a:

$$E_{ind} = L' + 0.0592 \log [CO_2(ac)]_{ext} \quad (21.16)$$

Finalmente, dado que

$$E_{celda} = E_{ind} - E_{ref}$$

entonces

$$E_{celda} = L' + 0.0592 \log [CO_2(ac)]_{ext} - E_{ref} \quad (21.17)$$

o

$$E_{celda} = L'' + 0.0592 \log [CO_2(ac)]_{ext}$$

donde

$$L'' = L + 0.0592 \log K_g - E_{ref}$$

Por lo tanto, el potencial entre el electrodo de vidrio y el electrodo de referencia en la disolución interna está determinado por la concentración de CO_2 en la disolución externa. Note que ningún electrodo llega a estar en contacto directo con la disolución del analito. Por lo tanto, estos dispositivos son celdas sensibles a gases, o sondas, en vez de electrodos sensibles a gases. Sin embargo, siguen llamándose electrodos en los libros y en muchos folletos publicitarios.

Aunque se venden como electrodos sensibles a gases, estos dispositivos son celdas electroquímicas completas, por lo que deben ser llamados sondas sensibles a gases.

Las únicas especies que actúan como interferentes son otros gases disueltos que atraviesan la membrana y afectan en consecuencia el pH de la disolución interna. La especificidad de las sondas sensibles a gases depende únicamente de la permeabilidad de la membrana gaseosa. En la actualidad existen celdas capaces de detectar CO_2, NO_2, H_2S, SO_2, HF, HCN y NH_3.

ARTÍCULO 21.3

Pruebas clínicas de cabecera: gases y electrolitos en sangre con instrumentación portátil

La medicina moderna se apoya fuertemente de las mediciones analíticas para el diagnóstico y tratamiento en las salas de emergencia, quirófanos y unidades de cuidados intensivos. La evaluación inmediata de los valores de gases en sangre, las concentraciones de electrolitos sanguíneos y otras variables es de especial importancia para los médicos en estas áreas. En situaciones de vida o muerte, rara vez hay tiempo suficiente para transportar las muestras de sangre a los laboratorios clínicos, llevar a cabo los análisis necesarios y comunicar los

resultados al médico encargado de tratar al paciente. En este artículo se describe un monitor automático de gases y electrolitos sanguíneos, diseñado específicamente para analizar muestras de sangre en la cama del paciente.[7] El Analizador Clínico Portátil iSTAT®, mostrado en la **figura 21A.4**, es un dispositivo manual que puede medir una variedad de analitos de importancia clínica, como el potasio, el sodio, el pH, el pCO_2, el pO_2 y el hematocrito (véase la nota al margen). Además, el analizador computarizado calcula bicarbonato, dióxido de carbono total, exceso de base, saturación de O_2 y hemoglobina en sangre total. En un estudio sobre el desempeño del sistema iSTAT en una unidad de cuidados intensivos neonatal y pediátrica se obtuvieron los resultados mostrados en la siguiente tabla.[8] Los resultados se consideraron lo suficientemente confiables y rentables como para sustituir las mediciones similares llevadas a cabo en un laboratorio clínico remoto convencional.

El hematocrito (Hct) es la relación entre el volumen de eritrocitos con el volumen total de una muestra de sangre expresado en porcentaje.

La mayoría de los analitos (pCO_2, Na^+, K^+, Ca^{2+} y pH) se determinan por mediciones potenciométricas utilizando la tecnología de electrodos ion selectivos basados en membranas. El hematocrito se mide por detección de conductividad electrolítica y el pO_2 se determina por medio de un sensor voltamétrico de Clark (véase la sección 23C.4). Se pueden calcular otros resultados a partir de estos datos.

El componente central del monitor es un sistema de sensores electroquímicos iSTAT desechables de un solo uso, mostrada en la **figura 21A.5**. Los electrodos sensores individuales microfabricados se localizan en chips dispuestos a lo largo de un estrecho canal de flujo, como se muestra en la figura. Cada nuevo sistema de sensores se calibra automáticamente antes del paso de medición.

Analito	Intervalo	Precisión, %RSD	Resolución
pO_2	5–800 mm Hg	3.5	1 mm Hg
pCO_2	5–130 mm Hg	1.5	0.1 mm Hg
Na^+	100–180 mmol/L	0.4	1 mmol/L
K^+	2.0–9.0 mmol/L	1.2	0.1 mmol/L
Ca^{2+}	0.25–2.50 mmol/L	1.1	0.01 mmol/L
pH	6.5–8.0	0.07	0.001



Figura 21A.4 Fotografía del analizador clínico portátil iSTAT 1 (cortesía de Abbott Point of Care, Inc., Princeton, NJ).

(continúa)

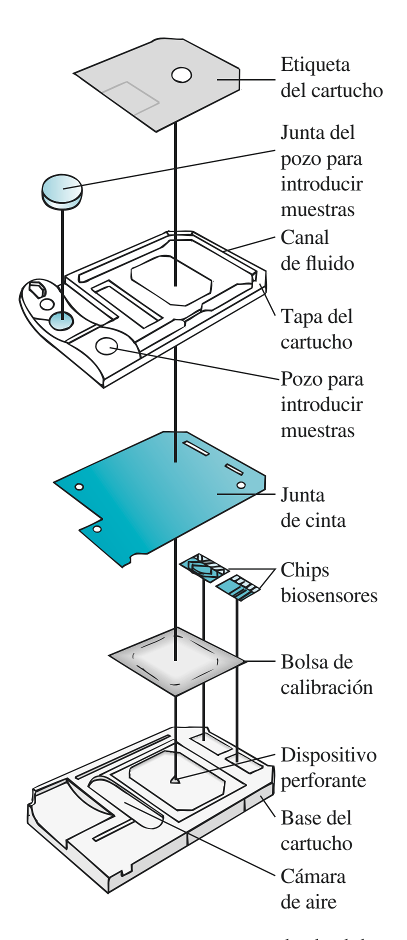


Figura 21A.5 Vista ampliada del cartucho del sistema de sensores iSTAT (Abbott Point of Care, Princeton, NJ. Reimpreso con permiso).

[7] Abbott Point of Care, Inc., Princeton, NJ 08540.
[8] J.N. Murthy, J.M. Hicks y S.J. Soldin, *Clin. Biochem.,* **1997**, 30, 385.

Una muestra de sangre extraída del paciente se deposita en el pozo de entrada de muestra y se inserta el cartucho en el analizador iSTAT. La bolsa de calibración, que contiene una disolución amortiguadora estándar de los analitos, es perforada por el analizador iSTAT y comprimida después para forzar el paso del calibrante por el canal de flujo a través de la superficie del sistema de sensores. Cuando el paso de calibración está completo, el analizador comprime la bolsa de aire, lo cual provoca que la muestra de sangre pase por el canal de flujo para expulsar la disolución calibrante y poner la sangre en contacto con el sistema de sensores. Se hacen las mediciones electroquímicas, se calculan los resultados y se presentan los datos en la pantalla de cristal líquido del analizador. Los resultados se almacenan en la memoria del analizador y se pueden transmitir en forma inalámbrica al sistema de administración de datos del hospital para su almacenamiento permanente y posterior recuperación.

Este artículo muestra cómo se puede utilizar la tecnología moderna de electrodos con sensibilidad iónica acoplada a un sistema de control por computadora del proceso de medición y presentación de datos para proveer mediciones rápidas de las concentraciones de analito en una muestra de sangre total en la cama del paciente.

21E INSTRUMENTOS PARA MEDIR EL POTENCIAL DE CELDA

La mayoría de las celdas que contienen un electrodo de membrana tienen una resistencia eléctrica muy alta (de 10^8 ohms o más). Con el fin de medir con exactitud los potenciales de dichos circuitos de alta resistencia, es necesario que el voltímetro tenga una resistencia eléctrica varios órdenes de magnitud mayor que la resistencia eléctrica de la celda que se está midiendo. Si la resistencia del voltímetro es muy baja, fluirá corriente desde la celda, lo cual disminuye su potencial de salida y crea un *error de carga* negativo. Cuando el voltímetro y la celda tienen la misma resistencia se produce un error relativo de −50%. Cuando esta relación es de 10, el error es de −9% aproximadamente. Cuando es de 1000, el error relativo es menor al 0.1 por ciento.

ARTÍCULO 21.4

Error de carga en las mediciones de potencial

Cuando se miden voltajes en circuitos eléctricos, el voltímetro se vuelve parte del circuito, perturba el proceso de medición y produce un **error de carga** en la medición. Esta situación no es exclusiva de las mediciones de potencial. De hecho, es un ejemplo básico de una limitación general para cualquier medición física. En otras palabras, el proceso de medición perturba inevitablemente el sistema de interés de tal forma que la cantidad en verdad medida difiere de su valor previo a la medición. Este tipo de error nunca puede ser eliminado por completo, pero en general puede ser reducido a niveles insignificantes.

El tamaño del error de carga en las mediciones de potencial depende de la relación de la resistencia interna del voltímetro con la resistencia del circuito que se está estudiando. El error de carga relativo porcentual, E_r, asociado al potencial medido, V_M, en la **figura 21A.6**, está dado por:

$$E_r = \frac{V_M - V_x}{V_x} \times 100\%$$

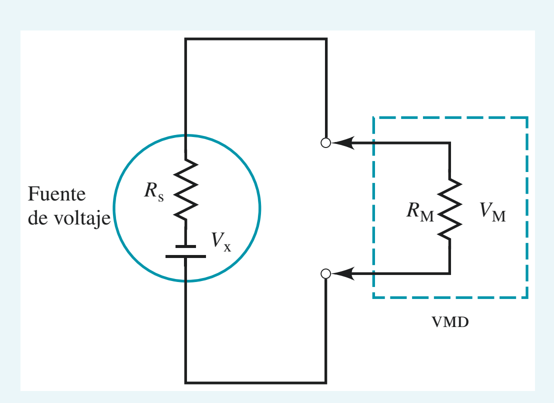


Figura 21A.6 Medición del V_x de salida de una fuente de potencial con un voltímetro digital (VMD).

donde V_x es el voltaje real de la fuente de poder. La caída de voltaje a través de la resistencia del voltímetro está dada por:

$$V_M = V_x \frac{R_M}{R_M + R_s}$$

Al sustituir esta ecuación en la ecuación anterior y reordenar, se obtiene:

$$E_r = \frac{-R_s}{R_M + R_s} \times 100\%$$

Note que en esta ecuación el error de carga relativo se hace más pequeño a medida que la resistencia del voltímetro, R_M, se hace más grande en relación con la resistencia de la fuente R_s. La **tabla 21A.1** ilustra este efecto. Los voltímetros digitales poseen la gran ventaja de tener resistencias internas enormes (de 10^{11} a 10^{12} ohms), y por lo tanto evitan los errores de carga en todos los circuitos, salvo en aquellos que tienen resistencias de carga mayores a 10^9 ohms.

TABLA 21A.1

Efecto de la resistencia del voltímetro en la exactitud de las mediciones de potencial

Resistencia del voltímetro R_M, Ω	Resistencia de la fuente R_s, Ω	R_M/R_s	Error realtivo, %
10	20	0.50	−67
50	20	2.5	−29
500	20	25	−3.8
1.0×10^3	20	50	−2.0
1.0×10^4	20	500	−0.2

Actualmente se pueden encontrar en el mercado un gran número de voltímetros digitales de lectura directa con resistencias internas de $>10^{11}$ ohms. Estos voltímetros se conocen comúnmente como **medidores de pH**, aunque sería más correcto llamarlos **medidores del pIónico** o **medidores iónicos** dado que con frecuencia se utilizan también para medir las concentraciones de otros iones. En la **figura 21.16** se muestra una fotografía de un medidor de pH típico.



Figura 21.16 Fotografía de un medidor de pH de mesa típico (cortesía de Mettler Toledo, Inc., Columbus, OH).

ARTÍCULO 21.5

Mediciones de voltaje con amplificador operacional

Uno de los más grandes desarrollos en la instrumentación química en las tres últimas décadas fue la creación de amplificadores de circuito integrado (amplificadores operacionales) versátiles, compactos y de bajo costo.[9] Estos dispositivos permiten hacer mediciones de potencial en celdas de alta resistencia, como aquellas que contienen un electrodo de vidrio, sin arrastrar corriente apreciable. Incluso una corriente pequeña (10^{-7} a 10^{-10} A) en un electrodo de vidrio produce un error considerable en el voltaje medido debido a la carga (véase el artículo 21.4) y a la polarización del electrodo (véase el capítulo 22). Uno de los usos más importantes de los amplificadores operacionales es el aislamiento de las fuentes de voltaje de sus circuitos de medición. El **seguidor de voltaje** básico que permite este tipo de mediciones se muestra en la figura 21A.7*a*. Este circuito tiene dos características importantes. El voltaje de salida, E_{salida}, es igual al voltaje de entrada, $E_{entrada}$, y la corriente de entrada, I_e, es esencialmente cero (10^{-7} – 10^{-10} A).

Una aplicación práctica de este circuito es la medición de potenciales de celda. Simplemente se conecta la celda a la entrada del amplificador operacional, como se muestra en la figura 21A.7*b*, y se conecta la salida del amplificador operacional a un voltímetro digital para medir el voltaje. Los amplificadores operacionales modernos son considerados dispositivos de medición de voltaje casi ideales y se incorporan en la mayoría de los medidores de iones y medidores de pH para monitorear las señales provenientes de los electrodos indicadores de alta resistencia con un mínimo error.

Los medidores de iones modernos son digitales, y algunos son capaces de conseguir una precisión en el orden de 0.001 a 0.005 unidades de pH. Rara vez se puede medir el pH con un grado de *exactitud* comparable. Las inexactitudes de ± 0.02 a ± 0.03 unidades de pH son habituales.

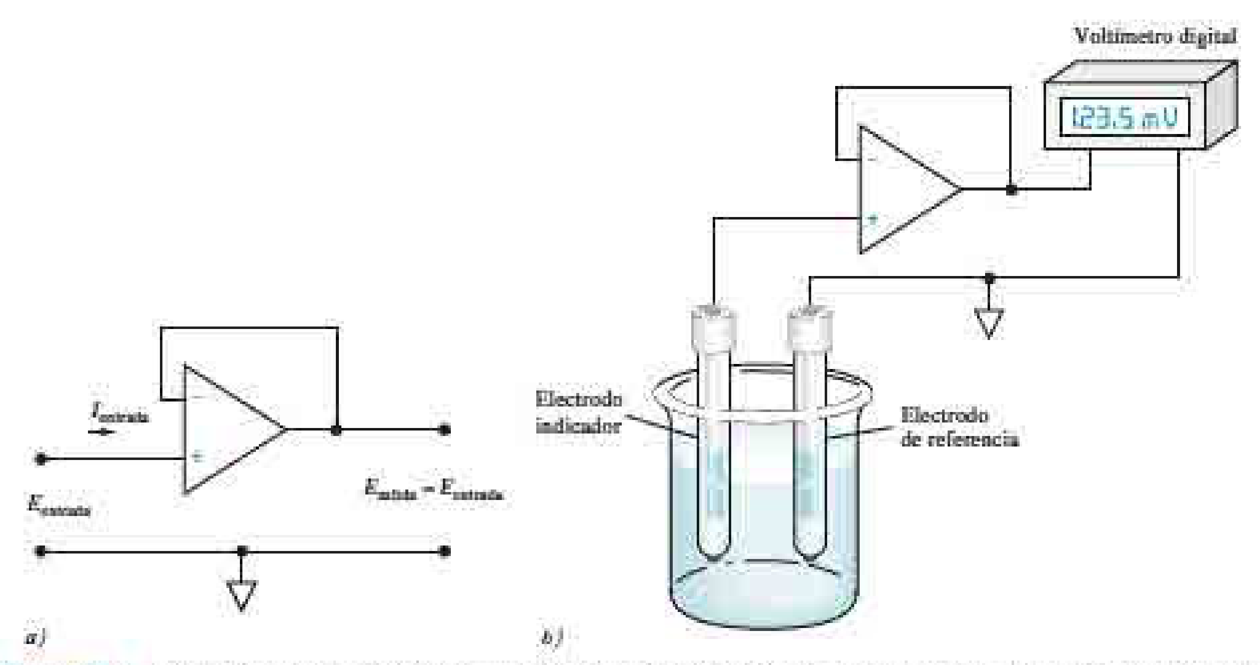


Figura 21A.7 *a)* Amplificador operacional con seguidor de voltaje. *b)* Arreglo típico para mediciones potenciométricas con un electrodo de membrana.

[9] Para una descripción detallada de los circuitos amplificadores operacionales, véase H.V. Malmstadt, C.G. Enke y S.R. Crouch, *Microcomputadoras e Instrumentación Electrónica: Haciendo las Conexiones Adecuadas*, cap. 5, Washington, DC: American Chemical Society, 1994.

21F POTENCIOMETRÍA DIRECTA

Las mediciones potenciométricas directas proporcionan un método rápido y conveniente para determinar la actividad de una variedad de cationes y aniones. La técnica únicamente requiere una comparación del potencial desarrollado en una celda que contiene el electrodo indicador en la disolución del analito con su potencial cuando se sumerge en una o más disoluciones estándar que tienen una concentración conocida del analito. Si la respuesta del electrodo es específica para el analito, como sucede generalmente, no se necesitan pasos de separación previa. Las mediciones potenciométricas directas también se adaptan fácilmente a aplicaciones que requieren un registro continuo y automático de los datos analíticos.

21F.1 Ecuaciones que rigen a la potenciometría directa

La convención de signos para la potenciometría directa es consistente con la descrita en el capítulo 18 para los potenciales de electrodo estándar. En esta convención, el electrodo indicador siempre es el electrodo derecho y el electrodo de referencia siempre es el electrodo izquierdo. Para las mediciones potenciométricas directas, el potencial de una celda se puede expresar en términos de los potenciales desarrollados por el electrodo indicador, el electrodo de referencia y un potencial de unión, tal como se describió en la sección 21A:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{j}} \qquad (21.18)$$

En la sección 21D se describió la respuesta de varios tipos de electrodos indicadores a las actividades del analito. Para el catión X^{n+} a 25 °C, la respuesta del electrodo asume la siguiente forma *Nernstiana* general.

$$E_{\text{ind}} = L - \frac{0.0592}{n}\,\text{pX} = L + \frac{0.0592}{n}\log a_{\text{X}} \qquad (21.19)$$

donde L es una constante y a_x es la actividad del catión. Para los electrodos indicadores metálicos, L es generalmente el potencial de electrodo estándar; para los electrodos de membrana, L es la suma de las diferentes constantes, incluyendo el potencial de asimetría dependiente del tiempo de magnitud incierta.

Al sustituir la ecuación 21.19 en la ecuación 21.18, se obtiene, al reordenar:

$$\text{pX} = -\log a_{\text{X}} = -\left[\frac{E_{\text{celda}} - (E_{\text{j}} - E_{\text{ref}} + L)}{0.0592/n}\right] \qquad (21.20)$$

Los términos constantes entre paréntesis se pueden combinar para producir una nueva constante K.

$$\text{pX} = -\log a_{\text{X}} = -\frac{(E_{\text{celda}} - K)}{0.0592/n} = -\frac{n(E_{\text{celda}} - K)}{0.0592} \qquad (21.21)$$

Para un anión A^{n-}, el signo de la ecuación 21.21 se invierte:

$$\text{pA} = \frac{(E_{\text{celda}} - K)}{0.0592/n} = \frac{n(E_{\text{celda}} - K)}{0.0592} \qquad (21.22)$$

Todos los métodos potenciométricos directos se basan en la ecuación 21.21 o en la 21.22. La diferencia de signo en las dos ecuaciones tiene una consecuencia sutil pero importante en la manera en la que los electrodos selectivos a iones se conectan a los

medidores de pH y a los medidores pIónicos. Cuando se resuelven las dos ecuaciones para E_{celda}, se encuentra que para los cationes

$$E_{celda} = K - \frac{0.0592}{n}\,\text{pX} \qquad (21.23)$$

y para los aniones

$$E_{celda} = K + \frac{0.0592}{n}\,\text{pA} \qquad (21.24)$$

La ecuación 21.23 muestra que, para un electrodo selectivo para cationes, un incremento en pX provoca una *disminución* en E_{celda}. Por lo tanto, cuando se conecta un voltímetro de alta resistencia a la celda de la manera usual, con el electrodo indicador conectado a la terminal positiva, la lectura del medidor disminuye a medida que pX se incrementa. Otra forma de decir esto es que a medida que aumenta la concentración (y la actividad) del catión x, $\text{pX} = -\log[\text{X}]$ disminuye y E_{celda} aumenta. Note que el sentido de estos cambios es exactamente opuesto al sentido en el que cambian las lecturas de un medidor cuando aumenta la concentración del ion hidronio. Para eliminar esta inversión con respecto al sentido que tiene la escala de pH, los fabricantes de instrumentos generalmente invierten los cables de modo que tanto los electrodos sensibles a cationes como los electrodos de vidrio quedan conectados a la terminal negativa del dispositivo medidor de voltaje. Así, las lecturas del medidor aumentan en consecuencia cuando pX aumenta y, como resultado, disminuyen a medida que se incrementa la concentración del catión.

Por otro lado, los electrodos selectivos para aniones se conectan a la terminal positiva del medidor de tal manera que los aumentos en pA también producen lecturas más altas. El dilema de la inversión de signos suele ser confuso, por lo que siempre es buena idea revisar cuidadosamente las consecuencias de las ecuaciones 21.23 y 21.24 para racionalizar la salida del instrumento con los cambios en la concentración del analito anión o catión y los cambios correspondientes en pX o pA.

21F.2 Método de calibración del electrodo

El método de calibración del electrodo también se conoce como método de estándares externos, el cual se describe con más detalle en la sección 8D.2.

Como se evidenció con el análisis realizado en la sección 21D, la constante K en las ecuaciones 21.21 y 21.22 está conformada por muchas constantes, de las cuales al menos una, el potencial de unión, no puede ser medida directamente o calculada teóricamente sin hacer suposiciones. Por lo tanto, antes de utilizar estas ecuaciones para la determinación de pX o pA, se debe evaluar K de manera experimental con una disolución estándar del analito.

En el método de calibración del electrodo, se determina K en las ecuaciones 21.21 y 21.22 midiendo E_{celda} para una o más disoluciones estándar de pX o pA conocidos. Se hace la suposición, entonces, de que K no cambia cuando se reemplaza la disolución estándar con la disolución del analito. La calibración se lleva a cabo de manera normal al tiempo que se determina pX o pA para la disolución desconocida. Con los electrodos de membrana puede ser necesaria una recalibración si las mediciones se extienden por muchas horas debido a que ocurren cambios lentos en el potencial de asimetría.

El método de calibración del electrodo tiene las ventajas de ser simple, rápido y aplicable para el monitoreo continuo de pX o pA. Sin embargo, tiene una exactitud limitada debido a las incertidumbres asociadas a los potenciales de unión.

Error inherente en el procedimiento de calibración del electrodo

Una gran desventaja del método de calibración del electrodo es el error inherente que resulta de asumir que K en las ecuaciones 21.21 y 21.22 permanece constante después de la calibración. Esta suposición rara vez es completamente cierta debido a que la

composición electrolítica de la disolución desconocida difiere casi siempre y de manera inevitable de la composición de la disolución utilizada para la calibración. El término para el potencial de unión contenido en K varía ligeramente como consecuencia, incluso cuando se utiliza un puente salino. Este error se encuentra frecuentemente en el orden de 1mV o más. Por desgracia, debido a la naturaleza de la relación potencial/actividad, dicha incertidumbre tiene un efecto amplificado sobre la exactitud inherente del análisis.

La magnitud del error en la concentración del analito puede ser estimada diferenciando la ecuación 21.21 mientras se asume que E_{celda} es constante.

$$-\log_{10} e \frac{da_x}{a_x} = -0.434 \frac{da_x}{a_x} = -\frac{dK}{0.0592/n}$$

$$\frac{da_x}{a_x} = \frac{ndK}{0.0257} = 38.9\ ndK$$

Cuando se reemplazan da_x y dK por incrementos finitos y se multiplican ambos lados de la ecuación por 100%, se obtiene:

$$\text{porcentaje de error relativo} = \frac{\Delta a_x}{a_x} \times 100\% = 38.9n\Delta K \times 100\%$$

$$= 3.89 \times 10^3 n\Delta K\% \approx 4000n\Delta K\%$$

La cantidad $\Delta a_x/a_x$ es el error relativo en a_x asociado con la incertidumbre absoluta ΔK en K. Si, por ejemplo, ΔK es ± 0.001 V, se puede esperar un error relativo en la actividad de ±4n%. *Es importante tener en cuenta que este error es característico de todas las mediciones que involucran celdas que tienen un puente salino y que este error no puede ser eliminado ni con las más cuidadosas mediciones de los potenciales de celda o los más sensibles y precisos dispositivos de medición.*

Actividad frente a concentración

La respuesta de un electrodo está más relacionada con la actividad del analito que con su concentración. Sin embargo, generalmente se está interesado en conocer la concentración del analito, y la determinación de su magnitud a partir de mediciones potenciométricas requiere datos del coeficiente de actividad. Los coeficientes de actividad casi nunca están disponibles debido a que la fuerza iónica de la disolución es desconocida o es tan grande que la ecuación de Debye-Hückel no se puede aplicar.

La diferencia entre la actividad y la concentración se ilustra en la **figura 21.17** en la que la respuesta de un electrodo para el ion calcio se grafica junto a una función logarítmica de la concentración de cloruro de calcio. La falta de linealidad es debida al aumento en la

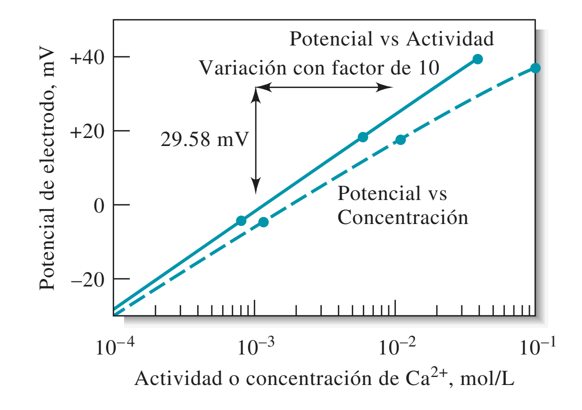


Figura 21.17 Respuesta de un electrodo de membrana líquida a las variaciones en la concentración y actividad del ion calcio (cortesía de Thermo Electron Corp., Beverly, MA).

fuerza iónica (y a la disminución en la actividad del ion calcio) a medida que aumenta la concentración del electrolito. La curva superior se obtiene cuando estas concentraciones se convierten a actividades. La línea recta tiene una pendiente teórica de 0.0296(0.0592/2).

Los coeficientes de actividad para las especies monovalentes se ven afectados en menor medida por los cambios en la fuerza iónica que los coeficientes para iones polivalentes. Por lo tanto, el efecto mostrado en la figura 21.17 es menos pronunciado para los electrodos que responden a H^+, Na^+ y otros iones monovalentes.

Muchas reacciones químicas de importancia fisiológica dependen más de la actividad de iones metálicos que de su concentración.

En las mediciones potenciométricas de pH, el pH de la disolución amortiguadora estándar que se utiliza para la calibración se basa generalmente en la actividad de los iones hidrógeno. Por lo tanto, los resultados también están en una escala de actividad. Si la muestra desconocida tiene una elevada fuerza iónica, la *concentración* del ion hidrógeno será apreciablemente diferente de la actividad medida.

Una manera obvia de convertir las mediciones potenciométricas de actividad a concentración es hacerlo mediante el uso de una curva de calibración empírica, como la gráfica inferior de la figura 21.17. Para que esta aproximación sea exitosa, es necesario hacer que la composición iónica de los estándares sea esencialmente la misma que la de la disolución del analito. Igualar la fuerza iónica de los estándares con la fuerza iónica de las muestras suele ser difícil, particularmente para las muestras que son químicamente complejas.

Se utiliza un **amortiguador de ajuste de fuerza iónica total (AAFIT)** para controlar la fuerza iónica y el pH de muestras y estándares en mediciones de electrodos ion selectivos.

Cuando las concentraciones de los electrolitos no son muy altas, suele ser útil ajustar las muestras y los estándares con un exceso medido de un electrolito inerte. El efecto adicional del electrolito de la matriz de la muestra se vuelve despreciable bajo estas circunstancias, y la curva de calibración empírica arroja resultados en términos de concentración. Este método ha sido utilizado, por ejemplo, en la determinación potenciométrica de ion fluoruro en agua potable. Ambas muestras y estándares se diluyen con una disolución que contiene cloruro de sodio, un amortiguador de acetatos y un amortiguador de citratos; el diluyente está lo suficientemente concentrado como para permitir que las muestras y los estándares tengan esencialmente la misma fuerza iónica. Este método provee una forma rápida de medir las concentraciones de fluoruro en el intervalo de partes por millón con una exactitud relativa de 5% aproximadamente.

21F.3 Método de adiciones estándar

El método de adiciones estándar (véase la sección 8D.3) involucra la determinación del potencial del sistema de electrodos antes y después de añadir un volumen medido de un estándar a un volumen conocido de la disolución del analito. También se pueden hacer adiciones múltiples. Generalmente se introduce un exceso de un electrolito a la disolución del analito para prevenir cualquier cambio drástico en la fuerza iónica que pudiera ser provocado por la adición del estándar. También es necesario asumir que el potencial de unión permanece constante durante las dos mediciones.

EJEMPLO 21.1

Una celda que está formada por un electrodo saturado de calomelanos y un electrodo para el ion plomo desarrolló un potencial de −0.4706 V cuando se sumergió en una muestra de 50.00 mL. La adición de 5.00 mL de una disolución estándar de plomo 0.02000 M provocó que el potencial cambiara a −0.4490 V. Calcule la concentración molar de plomo en la muestra.

Solución

Se va a asumir que la actividad del Pb^{2+} es aproximadamente igual a la $[Pb^{2+}]$ y se aplicará la ecuación 21.21. Por lo tanto:

$$pPb = -\log[Pb^{2+}] = -\frac{E'_{celda} - K}{0.0592/2}$$

donde E'_{celda} es el potencial inicial medido (−0.4706 V).

Después de añadir la disolución estándar, el potencial se convierte en E''_{celda} (−0.4490 V), y

$$-\log\frac{50.00 \times [Pb^{2+}] + 5.00 \times 0.0200}{50.00 + 5.00} = -\frac{E''_{celda} - K}{0.0592/2}$$

$$-\log(0.9091[Pb^{2+}] + 1.818 \times 10^{-3}) = -\frac{E''_{celda} - K}{0.0592/2}$$

Al restar esta ecuación a la primera, se obtiene:

$$-\log\frac{[Pb^{2+}]}{0.09091[Pb^{2+}] + 1.818 \times 10^{-3}} = \frac{2(E''_{celda} - E'_{celda})}{0.0592}$$

$$= \frac{2[-0.4490 - (-0.4706)]}{0.0592}$$

$$= 0.7297$$

$$\frac{[Pb^{2+}]}{0.09091[Pb^{2+}] + 1.818 \times 10^{-3}} = \text{antilog}(-0.7297) = 0.1863$$

$$[Pb^{2+}] = 3.45 \times 10^{-4}\ M$$

21F.4 Medición potenciométrica de pH con el electrodo de vidrio[10]

Sin duda, el electrodo de vidrio es el electrodo indicador más importante para el ion hidrógeno. Es conveniente utilizarlo y está sujeto a muy pocas interferencias que afectan a otros electrodos sensores de pH.

El sistema de electrodos de vidrio/calomelanos es una herramienta muy versátil para la medición de pH en muchas condiciones distintas. Se puede utilizar sin interferencias en disoluciones que contienen oxidantes fuertes, reductores fuertes, proteínas y gases; se puede determinar el pH de disoluciones viscosas o incluso de fluidos semisólidos. Existen electrodos para aplicaciones especiales. Entre estos electrodos se encuentran los electrodos pequeños para mediciones de pH en una gota (o menos) de disolución, en la cavidad de un diente o en el sudor de la piel; los microelectrodos que permiten la medición de pH dentro de una célula viva; los electrodos resistentes para ser insertados en una corriente de líquido que fluye para proveer un monitoreo continuo de pH; y los electrodos pequeños que pueden ser tragados para medir la acidez del contenido estomacal (el electrodo de calomelanos se mantiene en la boca).

Errores que afectan las mediciones de pH

La ubicuidad de los medidores de pH y la aplicación general del electrodo de vidrio tienden a hacer que los químicos piensen que cualquier medición obtenida con dichos equipos es seguramente correcta. El lector debe tener presente que los electrodos tienen distintas limitaciones, algunas de las cuales fueron descritas en secciones anteriores:

[10] Para una discusión detallada de las mediciones potenciométricas de pH, véase R.G. Bates, *Determinación de pH*, 2a. ed., Nueva York: Wiley, 1973.

1. *El error alcalino*. Los electrodos de vidrio ordinarios se hacen sensibles a los iones de metales alcalinos y arrojan lecturas bajas de pH a valores mayores que 9.
2. *El error ácido*. Los valores registrados por el electrodo de vidrio tienden a ser altos cuando el pH es menor que 0.5.
3. *Deshidratación*. La deshidratación puede provocar desempeños erráticos del electrodo.
4. *Errores en disoluciones de baja fuerza iónica*. Se ha encontrado que pueden ocurrir errores significativos (tan grandes como 1 o 2 unidades de pH) cuando se mide el pH de muestras con baja fuerza iónica, como el agua de un río o un lago, con un sistema de electrodos de vidrio/calomelanos.[11] Se ha encontrado que la fuente principal de dichos errores es la falta de reproducibilidad de los potenciales de unión, que aparentemente es el resultado de la obstrucción del tapón sinterizado o de la fibra porosa que se utilizan para restringir el flujo de líquido desde el puente salino a la disolución del analito. Para eliminar este problema, se han diseñado uniones de difusión libre de diversos tipos, una de las cuales se produce de manera comercial.
5. *Variaciones en el potencial de unión.* Una de las principales fuentes de incertidumbre para la cual no se puede aplicar ninguna corrección es la variación en el potencial de unión, la cual es el resultado de las diferencias en la composición entre el estándar y la disolución desconocida.
6. *Error en el pH de la disolución amortiguadora estándar.* Cualquier inexactitud en la preparación de la disolución amortiguadora utilizada para la calibración o cualquier cambio en su composición durante su almacenamiento provoca un error en las subsecuentes mediciones de pH. La acción de las bacterias sobre los componentes orgánicos de la disolución amortiguadora es una de las causas de deterioro más comunes.

Se debe tener mucho cuidado al medir el pH de disoluciones no amortiguadas aproximadamente neutras, tal como las muestras tomadas de lagos y ríos.

Definición operacional de pH

La técnica analítica de análisis instrumental más común tal vez sea la medición de pH.

La utilidad del pH como una medida de la acidez o alcalinidad de medios acuosos, la amplia disponibilidad de electrodos de vidrio comerciales y la relativamente reciente proliferación de medidores de pH de estado sólido de bajo costo ha hecho que las mediciones potenciométricas de pH se conviertan posiblemente en la técnica analítica más común en toda la ciencia. Por lo tanto, es muy importante que se defina el pH de manera tal que sea fácilmente reproducible en varios momentos y en varios laboratorios alrededor del mundo. Para cumplir este requerimiento, es necesario definir el pH en términos operacionales; esto es, por la manera en la que se hace la medición. Solo entonces se puede lograr que el pH medido por un investigador sea el mismo que el pH medido por otro investigador.

Por definición, el pH es lo que se mide con un electrodo de vidrio y un medidor de pH. Es aproximadamente igual a la definición teórica de $pH = -\log a_{H^+}$.

La definición operacional de pH está avalada por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST), otras organizaciones similares en otros países, y por la IUPAC. Esta definición está basada en la calibración directa del medidor de pH con una serie de disoluciones amortiguadoras estándar descritas cuidadosamente seguida por la determinación potenciométrica del pH de disoluciones desconocidas.

Considere, por ejemplo, uno de los pares de electrodos de vidrio/de referencia en la figura 21.7. Cuando estos electrodos se sumergen en una disolución amortiguadora estándar, puede ser aplicada la ecuación 21.21 y es posible escribir:

$$pH_S = \frac{E_S - K}{0.0592}$$

donde E_s es el potencial de la celda cuando los electrodos están sumergidos en la disolución amortiguadora. De manera similar, el potencial de la celda es E_U cuando los electrodos están sumergidos en la disolución de pH desconocido; por lo tanto, se tiene:

[11] Véase W. Davison y C. Woof, *Anal. Chem.*, **1985**, *57*, 2567, DOI: 10.1021/ac00290a031; T.R. Harbinson y W. Davison, *Anal. Chem.*, **1987**, *59*, 2450, DOI: 101021/ac00147a002.

$$pH_U = -\frac{E_U - K}{0.0592}$$

Al restar la primera ecuación a la segunda y despejar pH_U, se obtiene:

$$pH_U = pH_S - \frac{(E_U - E_S)}{0.0592} \tag{21.25}$$

La ecuación 21.25 ha sido adoptada alrededor del mundo como la ***definición operacional del pH***.

Una definición operacional de una cantidad define la cantidad en términos de la forma en que se mide.

Los trabajadores en el NIST y en otras instituciones han utilizado celdas sin unión líquida para estudiar completamente las disoluciones amortiguadoras estándar primarias. Algunas de las propiedades de estas disoluciones se describen a detalle en otros textos.[12] Note que las disoluciones amortiguadoras del NIST están descritas según sus concentraciones molales (mol de soluto/kg de disolvente) para lograr una exactitud y precisión en su preparación. Para uso general, las disoluciones amortiguadoras se pueden preparar a partir de reactivos de laboratorio de bajo costo; sin embargo, para trabajos que requieren mayores cuidados, se pueden comprar disoluciones amortiguadoras certificadas en el NIST.

Se debe enfatizar que la fortaleza de la definición operacional de pH es que provee una escala coherente para la determinación de acidez o alcalinidad. Sin embargo, no se puede esperar que los valores de pH medidos den una idea detallada de la composición de una disolución que sea enteramente consistente con la composición teórica de dicha disolución. Esta incertidumbre nace de nuestra incapacidad fundamental para medir las actividades de un solo ion. En otras palabras, la definición operacional de pH no produce el valor exacto de pH según se define en la ecuación:

$$pH = -\log \gamma_{H^+}[H^+]$$

21G VALORACIONES POTENCIOMÉTRICAS

En una **valoración (o titulación) potenciométrica** se mide el potencial de un electrodo indicador adecuado en función del volumen de titulante. La información que provee una valoración potenciométrica es diferente de los datos obtenidos en una medición potenciométrica directa. Por ejemplo, la medición directa de disoluciones 0.100 M de ácido clorhídrico y ácido acético produce dos concentraciones de ion hidrogeno sustancialmente diferentes debido a que el ácido débil solo se disocia parcialmente. En contraste, la valoración potenciométrica de volúmenes iguales de estos dos ácidos requeriría de la misma cantidad de base estándar debido a que ambos solutos tienen el mismo número de protones titulables.

Las valoraciones potenciométricas proveen datos que son más confiables que los datos provenientes de valoraciones que utilizan indicadores químicos y son particularmente útiles en disoluciones coloridas o turbias y para detectar la presencia de especies insospechadas. Las valoraciones potenciométricas se han automatizado en una variedad de formas distintas, y en la actualidad hay titulantes comerciales disponibles de diversos fabricantes. Las valoraciones potenciométricas manuales, por otro lado, tienen la desventaja de consumir más tiempo que aquellas que involucran indicadores.

Las valoraciones potenciométricas ofrecen ventajas adicionales sobre la potenciometría directa. Debido a que la medición se basa en el volumen de titulante que provoca un *cambio* rápido en el potencial cerca del punto de equivalencia, las valoraciones potenciométricas

[12] R.G. Bates, *Determinación de pH*, 2a. ed., Cap 4., Nueva York: Wiley, 1973.

Muchos fabricantes tienen *titulantes* automáticos para llevar a cabo valoraciones potenciométricas disponibles. El operador del instrumento simplemente añade la muestra de valoración al vaso y empuja un botón para iniciar la valoración. El instrumento añade el titulante, registra datos de potencial frente a volumen y analiza los datos para determinar la concentración de un analito desconocido en una disolución. Una fotografía de este tipo de dispositivos se muestra en la página de inicio del capítulo 14.

no dependen de la medición de los valores absolutos de E_{celda}. Esta característica hace que la valoración esté relativamente libre de incertidumbres debidas al potencial de unión, ya que el potencial de unión permanece más o menos constante durante la valoración. Sin embargo, los resultados de la valoración dependen en gran medida de la disponibilidad de un titulante cuya concentración se conozca con exactitud. El potenciómetro simplemente indica el punto final y, por lo tanto, se comporta de manera idéntica a un indicador químico. Los problemas debidos a fallas en los electrodos o al uso de electrodos que no muestren una respuesta Nernstiana no son tan graves cuando se utiliza un sistema de electrodos para monitorear una valoración. Asimismo, tampoco es necesario conocer con exactitud el potencial del electrodo de referencia en una valoración potenciométrica. Otra ventaja de una valoración potenciométrica es que el resultado es la concentración del analito incluso cuando el electrodo responde a su actividad. Por esta razón, los efectos de la fuerza iónica no son importantes durante el procedimiento de valoración.

La **figura 21.18** ilustra un aparato típico para llevar a cabo una valoración potenciométrica manual. El operador mide y registra el potencial de la celda (en unidades de milivolts o pH, según sea el caso) después de cada adición de reactivo. El titulante se añade en grandes incrementos durante las etapas tempranas de la valoración y en incrementos cada vez menores a medida que se acerca el punto final (según lo indican los cambios cada vez mayores en el potencial de la celda por unidad de volumen).

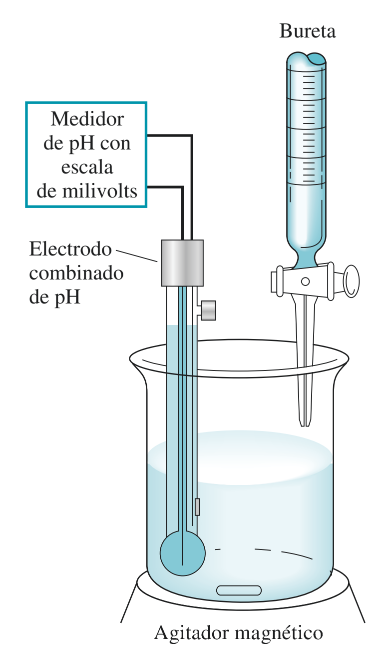


Figura 21.18 Aparato para una valoración potenciométrica.

21G.1 Detección del punto final

Se pueden emplear varios métodos para determinar el punto final de una valoración potenciométrica. En el método más directo, se grafica directamente el potencial de la celda como función del volumen de reactivo. En la **figura 21.19*a*** se representan gráficamente los datos de la **tabla 21.4**, se estima visualmente el punto de inflexión en la porción más inclinada de la curva y se toma este punto como el punto final de la valoración.

TABLA 21.4

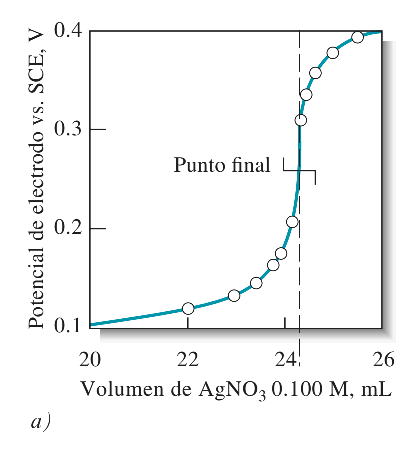
Datos de la valoración potenciométrica de cloruro 2.433 mmol con nitrato de plata 0.1000 M.

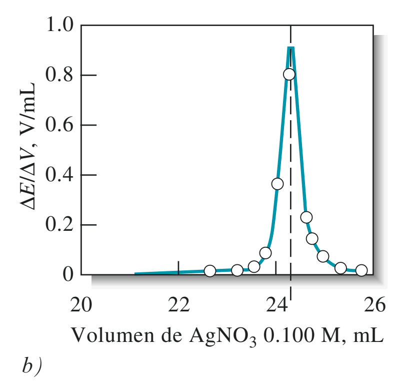
Volumen de $AgNO_3$, mL	E vs. SCE, V	$\Delta E/\Delta V$, V/mL	$\Delta^2 E/\Delta V^2$, V^2/mL^2
5.00	0.062		
15.00	0.085	0.002	
20.00	0.107	0.004	
22.00	0.123	0.008	
23.00	0.138	0.015	
23.50	0.146	0.016	
23.80	0.161	0.050	
24.00	0.174	0.065	
24.10	0.183	0.09	
24.20	0.194	0.11	2.8
24.30	0.233	0.39	4.4
24.40	0.316	0.83	−5.9
24.50	0.340	0.24	−1.3
24.60	0.351	0.11	−0.4
24.70	0.358	0.07	
25.00	0.373	0.050	
25.50	0.385	0.024	
26.00	0.396	0.022	
28.00	0.426	0.015	

Un segundo enfoque para la detección del punto final es el cálculo del cambio en el potencial por unidad de volumen de titulante ($\Delta E/\Delta V$); en otras palabras, se estima la primera derivada numérica de la curva de valoración. Al graficar los datos de la primera derivada numérica (véase la tabla 21.4, columna 3) en función del volumen promedio V se obtiene una curva con un máximo que corresponde al punto de inflexión, tal como se muestra en la **figura 21.19*b***. De manera alternativa se puede evaluar esta relación durante la valoración y registrarse en lugar del potencial. A partir de la gráfica, se puede ver que el máximo ocurre a un volumen de titulante de aproximadamente 24.30 mL. Si la curva de valoración es simétrica, el punto de pendiente máxima coincide con el punto de equivalencia. Para las curvas de valoración asimétricas que se observan cuando las semirreacciones entre el titulante y el analito involucran diferente numero de electrones, se produce un pequeño error de valoración si se utiliza el punto de pendiente máxima.

La **figura 21.19*c*** muestra que la segunda derivada para los datos cambia el signo del punto de inflexión. Este cambio es utilizado como señal analítica por algunos titulantes automáticos. El punto en el que la segunda derivada cruza el cero es el punto de inflexión, el cual se toma como el punto final de la valoración y se puede localizar con bastante precisión.

Todos los métodos para detectar el punto final descritos en los párrafos anteriores se basan en la suposición de que la curva de valoración es simétrica en torno al punto de equivalencia y que la inflexión en la curva corresponde a este punto. Esta suposición es válida si el titulante y el analito reaccionan en proporción 1:1 y la reacción del electrodo es reversible. Muchas reacciones de oxidación/reducción, tal como la reacción de hierro(II) con permanganato, no ocurren de manera equimolar. Aun así, las curvas de valoración suelen ser tan pronunciadas en el punto final que se introduce un error mínimo al asumir que las curvas son simétricas.





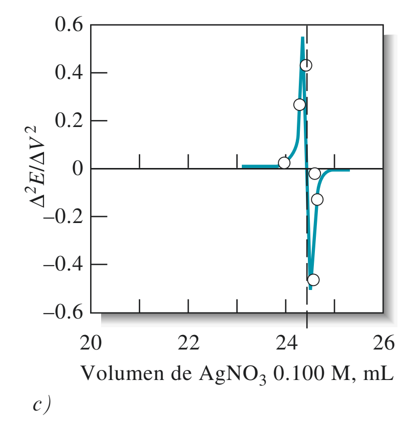


Figura 21.19 Valoración de 2.433 mmol de ion cloruro con nitrato de plata 0.1000 M. *a)* Curva de titulación. *b)* Curva de la primera derivada. *c)* Curva de la segunda derivada.

21G.2 Valoraciones de neutralización

Las curvas de neutralización experimentales se aproximan bastante a las curvas teóricas descritas en los capítulos 14 y 15. Generalmente las curvas experimentales están desplazadas en cierta medida de las curvas teóricas a lo largo del eje de pH debido a que se utilizan las concentraciones en lugar de las actividades en su derivación. Este desplazamiento tiene un efecto mínimo a la hora de determinar los puntos finales; por lo tanto, las valoraciones potenciométricas de neutralización son sumamente útiles para analizar mezclas de ácidos o de ácidos polipróticos. El mismo razonamiento se puede aplicar a las bases.

Determinación de las constantes de disociación

Se puede estimar un valor numérico aproximado para la constante de disociación de un ácido o una base débil a partir de las curvas de valoración potenciométricas. Esta cantidad se puede calcular a partir del pH en cualquier punto a lo largo de la curva, pero un punto muy conveniente es el punto medio de la valoración. En este punto de la curva:

$$[HA] \approx [A^-]$$

Por lo tanto:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cancel{[A^-]}}{\cancel{[HA]}} = [H_3O^+]$$

$$pK_a = pH$$

Es importante destacar que el uso de las concentraciones en lugar de las actividades puede hacer que el valor de K_a sea diferente del valor publicado por un factor de 2 o más. Una forma más correcta de expresar la constante de disociación para HA es:

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+}a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{a_{H_3O^+}\gamma_{A^-}\cancel{[A^-]}}{\gamma_{HA}\cancel{[HA]}} \tag{21.26}$$

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+}\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}$$

Dado que el electrodo de vidrio provee una buena aproximación para $a_{H_3O^+}$, el valor medido de K_a difiere del valor termodinámico en proporción a los dos coeficientes de actividad. El coeficiente de actividad en el denominador de la ecuación 21.26 no cambia significativamente a medida que se incrementa la fuerza iónica debido a que HA es una especie neutra. Por otro lado, el coeficiente de actividad para A^- disminuye a medida que la concentración del electrolito aumenta. Esta disminución significa que la actividad observada del ion hidrógeno debe ser numéricamente mayor a la constante de disociación termodinámica.

EJEMPLO 21.2

Con el fin de determinar K_1 y K_2 para el H_3PO_4 a partir de los datos de una valoración, se llevaron a cabo mediciones cuidadosas de pH después de añadir 0.5 y 1.5 moles de base por cada mol de ácido. Después se asumió que las actividades del ion hidrógeno calculadas para estos datos son idénticas a las constantes de disociación deseadas. Calcule el error relativo en que se incurre con dicho supuesto si la fuerza iónica es de 0.1 en el momento de hacer cada medición. (Según el apéndice 3, K_1 y K_2 para el H_3PO_4 son de 7.11×10^{-3} y 6.34×10^{-8}, respectivamente.)

Solución

Si se reordena la ecuación 21.26, se obtiene que:

$$K_a(\text{exptl}) = a_{H_3O^+} = K\left(\frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}}\right)$$

El coeficiente de actividad para el H_3PO_4 es aproximadamente igual a 1 debido a que el ácido libre no tiene carga. En la tabla 10.2 se muestra que el coeficiente de actividad para el $H_2PO_4^-$ es de 0.77 y el del HPO_4^{2-} es de 0.35. Cuando se sustituyen estos valores en las ecuaciones para K_1 y K_2, se encuentra que:

$$K_1(\text{exptl}) = 7.11 \times 10^{-3}\left(\frac{1.00}{0.77}\right) = 9.23 \times 10^{-3}$$

$$\text{error} = \frac{9.23 \times 10^{-3} - 7.11 \times 10^{-3}}{7.11 \times 10^{-3}} \times 100\% = 30\%$$

$$K_2(\text{exptl}) = 6.34 \times 10^{-8}\left(\frac{0.77}{0.35}\right) = 1.395 \times 10^{-7}$$

$$\text{error} = \frac{1.395 \times 10^{-7} - 6.34 \times 10^{-8}}{6.34 \times 10^{-8}} \times 100\% = 120\%$$

Es posible identificar un ácido puro desconocido haciendo una sola valoración para determinar su masa equivalente (masa molar si es un ácido monoprótico) y su constante de disociación.

21G.3 Valoraciones de oxidación/reducción

Generalmente se utiliza un electrodo indicador inerte hecho de platino para detectar los puntos finales en las valoraciones de oxidación/reducción. Ocasionalmente se utilizan en su lugar otros metales inertes, como plata, paladio, oro y mercurio. Es común obtener curvas de valoración similares a las construidas en la sección 19D, aunque pueden estar desplazadas a lo largo del eje de potencial (vertical) como consecuencia de una elevada fuerza iónica. Los puntos finales se determinan por los métodos descritos anteriormente en este capítulo.

21H DETERMINACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Los valores numéricos para las constantes del producto de solubilidad, las constantes de disociación y las constantes de formación pueden evaluarse de manera conveniente a través de la medición de potenciales de celda. Una virtud importante de esta técnica es que la medición se puede llevar a cabo sin afectar de manera perceptible algún equilibrio que pudiera estar presente en la disolución. Por ejemplo, el potencial de un electrodo de plata en una disolución que contiene el ion plata, el ion cianuro y el complejo que se forma entre ellos depende de las actividades de las tres especies. Es posible medir este potencial con un paso de corriente mínimo. Dado que las actividades de los participantes no se alteran durante la medición, la posición del equilibrio

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$$

tampoco se ve alterada.

EJEMPLO 21.3

Calcule la constante de formación K_f para el $Ag(CN)_2^-$:

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$$

si la celda:

$$\text{SCE} \| Ag(CN)_2^-(7.50 \times 10^{-3}\ M),\ CN^-(0.0250\ M) | Ag$$

desarrolla un potencial de -0.625 V.

Solución

Se procede como en los ejemplos anteriores, y se tiene

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^0 = +0.799\ V$$

$$-0.625 = E_{derecho} - E_{izquierdo} = E_{Ag^+} - 0.244$$

$$E_{Ag^+} = -0.625 + 0.244 = -0.381\ V$$

(continúa)

Se aplica entonces la ecuación de Nernst para el electrodo de plata y se obtiene que

$$-0.381 = 0.799 - \frac{0.0592}{1}\log\frac{1}{[Ag^+]}$$

$$\log [Ag^+] = \frac{-0.381 - 0.799}{0.0592} = -19.93$$

$$[Ag^+] = 1.2 \times 10^{-20}$$

$$K_f = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+][CN^-]^2} = \frac{7.50 \times 10^{-3}}{(1.2 \times 10^{-20})(2.5 \times 10^{-2})^2}$$

$$= 1.0 \times 10^{21} \approx 1 \times 10^{21}$$

En teoría, cualquier sistema de electrodos en el que participen iones hidrógeno puede ser utilizado para evaluar las constantes de disociación para ácidos y bases.

EJEMPLO 21.4

Calcule la constante de disociación K_{HP} para el ácido débil HP si la celda

$$\text{SCE} \,\|\, \text{HP}(0.010\ \text{M}),\ \text{NaP}(0.040\ \text{M}) \,|\, \text{Pt},\ \text{H}_2\ (1.00\ \text{atm})$$

desarrolla un potencial de −0.591 V.

Solución

El diagrama para esta celda indica que el electrodo saturado de calomelanos es el electrodo izquierdo; por lo tanto,

$$E_{celda} = E_{derecho} - E_{izquierdo} = E_{derecho} - 0.244 = -0.591\ \text{V}$$

$$E_{derecho} = -0.591 + 0.244 = -0.347\ \text{V}$$

Cuando se aplica la ecuación de Nernst para el electrodo de hidrógeno, se encuentra que:

$$-0.347 = 0.000 - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1.00}{[H_3O^+]^2}$$

$$= 0.000 + \frac{2 \times 0.0592}{2}\log [H_3O^+]$$

$$\log [H_3O^+] = \frac{-0.347 - 0.000}{0.0592} = -5.86$$

$$[H_3O^+] = 1.38 \times 10^{-6}$$

Al sustituir el valor para la concentración del ion hidrógeno así como las concentraciones del ácido débil y su base conjugada en la expresión de la constante de disociación, se obtiene:

$$K_{HP} = \frac{[H_3O^+][P^-]}{HP} = \frac{(1.38 \times 10^{-6})(0.040)}{0.010} = 5.5 \times 10^{-6}$$



Utilice un buscador como Google para encontrar sitios dedicados a los titulantes potenciométricos. Esta búsqueda puede arrojar los sitios web de compañías como Spectralab, Analyticon, Fox Scientific, Metrohm, Mettler-Toledo y Thermo Orion. Revise los sitios de una o dos de estas compañías y explore los tipos de titulantes disponibles comercialmente. En los sitios de dos fabricantes distintos, encuentre las notas de aplicación o los boletines para determinar dos analitos por valoración potenciométrica. Para cada uno, haga una lista del analito, los instrumentos y reactivos que son necesarios para la determinación, y la exactitud y precisión esperadas en los resultados. Describa detalladamente la química detrás de cada determinación, así como el procedimiento experimental.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

21.1 Describa o defina brevemente:
- **a)* electrodo indicador
- *b)* electrodo de referencia
- **c)* electrodo de primera especie
- *d)* electrodo de segunda especie

21.2 Describa o defina brevemente:
- **a)* potencial de unión líquida
- *b)* potencial límite
- **c)* potencial de asimetría
- *d)* electrodo combinado

***21.3** Necesita escoger entre determinar un analito midiendo su potencial de electrodo o por medio de una valoración. Explique cuál de los dos métodos elegiría si necesita saber:
- *a)* La cantidad absoluta de analito a unas cuantas partes por mil.
- *b)* La actividad del analito

21.4 ¿Qué significa que un electrodo indicador tenga un comportamiento nernstiano?

***21.5** Describa el origen de la dependencia al pH en un electrodo de membrana de vidrio.

21.6 ¿Por qué es necesario que el vidrio en la membrana de un electrodo sensible a pH sea altamente higroscópico?

***21.7** Haga una lista de las fuentes de incertidumbre en las mediciones de pH con un sistema de electrodos de vidrio/calomelanos?

21.8 ¿Qué factor experimental pone un límite en el número de cifras significativas en la respuesta de un electrodo de membrana?

***21.9** Describa el error alcalino en las mediciones de pH. ¿Bajo qué circunstancias se vuelve apreciable este tipo de error? ¿Cómo se ven afectados los datos de pH por el error alcalino?

21.10 ¿Cómo difiere una sonda sensora de gases de otros electrodos de membrana?

21.11 ¿Cuál es la fuente de
- *a)* el potencial de asimetría en un electrodo de membrana?
- **b)* el potencial límite en un electrodo de membrana?
- *c)* el potencial de unión en un sistema de electrodos de vidrio/calomelanos?
- **d)* el potencial de un electrodo de membrana cristalina utilizado para determinar la concentración de F^-?

***21.12** ¿Cómo difiere la información producida por mediciones potenciométricas directas del pH de la que se obtiene en una valoración potenciométrica ácido/base?

21.13 Mencione varias ventajas de la valoración potenciométrica sobre la medición potenciométrica directa.

21.14 ¿Cuál es la "definición operacional de pH"? ¿Por qué se usa?

***21.15** *a)* Calcule E^0 para el proceso

$$AgIO_3(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + IO_3^-$$

- *b)* Use la notación abreviada para describir una celda que conste de un electrodo de referencia de calomelanos saturado y un electrodo indicador de plata que pueda ser utilizada para medir pIO_3.
- *c)* Desarrolle una ecuación que relacione el potencial de la celda en *b)* con PIO_3.
- *d)* Calcule pIO_3 si la celda en *b)* tiene un potencial de 0.306 V.

21.16 *a)* Calcule E^0 para el proceso

$$PbI_2(s) + e^- \rightleftharpoons Pb(s) + 2I^-$$

- *b)* Utilice la notación abreviada para describir una celda que conste de un electrodo de referencia saturado de calomelanos y un electrodo indicador de plomo que pueda ser utilizada para la medición de pI.
- *c)* Genere una ecuación que relacione el potencial de esta celda con pI.
- *d)* Calcule pI si esta celda tiene un potencial de −0.402 V.

21.17 Utilice la notación abreviada para describir una celda que conste de un electrodo de referencia saturado de calomelanos y un electrodo indicador de plata para la medición de
- **a)* pI
- *b)* pSCN
- **c)* pPO_4
- *d)* pSO_3

21.18 Genere una ecuación que relacione pAnión a E_{celda} para cada una de las celdas en el problema 21.17 (para el Ag_2SO_3, $K_{ps} = 1.5 \times 10^{-14}$, para el Ag_3PO_4, $K_{ps} = 1.5 \times 10^{-20}$).

21.19 Calcule

*a) pI si la celda en el problema 21.17 *a)* tiene un potencial de −196 mV.

b) pSCN si la celda en el problema 21.17 *b)* tiene un potencial de 0.137 V.

*c) pPO_4 si la celda en el problema 21.17 *c)* tiene un potencial de 0.211 v.

d) pSO_3 si la celda en el problema 21.17 *d)* tiene un potencial de 285 mV.

***21.20** Si la celda:

$$ECS||Ag_2CrO_4(\text{saturado}), (x\ M)|Ag$$

se utiliza para la determinación de $pCrO_4$. Calcule $pCrO_4$ cuando el potencial de celda es de 0.389 V.

***21.21** La celda

$$ECS||H^+\ (a = x)|\text{electrodo de vidrio}$$

tiene un potencial de 0.2106 V cuando la disolución en el compartimento de la derecha es una solución amortiguadora de pH de 4.0006. Los siguientes potenciales se obtienen cuando la disolución amortiguadora es reemplazada con disoluciones desconocidas *a)* −0.2902 V y *b)* + 0.1241 V. Calcule el pH y la actividad del ion hidrógeno de cada disolución. *c)* Asumiendo que hay una incertidumbre de 0.002 V en el potencial de unión, ¿cuál es el intervalo de actividades del ion hidrogeno en el cual se puede esperar encontrar el valor real?

***21.22** Una muestra de 0.4021 g de un ácido orgánico purificado se disolvió en agua y se tituló potenciométricamente. Una gráfica de los datos reveló un solo punto final después de añadir 18.62 mL de NaOH 0.1243 M. Calcule la masa molecular del ácido.

21.23 Calcule el potencial de un electrodo indicador de plata frente a un electrodo estándar de calomelanos después de la adición de 5.00, 15.00, 25.00, 30.00, 35.00, 39.00, 39.50, 36.60, 39.70, 39.80, 39.90, 39.95, 39.99, 40.00, 40.01, 40.05, 40.10, 40.20, 40.30, 40.40, 40.50, 41.00, 45.00, 50.00, 55.00 y 70.00 mL de $AgNO_3$ 0.1000 M a 50 mL de KSeCN 0.0800 M. Trace la curva de valoración y la gráfica de la primera y segunda derivada para estos datos. (K_{ps} para el AgSeCN $= 4.20 \times 10^{-16}$.)

21.24 Una alícuota de 40.00 mL de HNO_2 0.05000 M se diluye a 75.00 mL y se titula con Ce^{4+} 0.0800 M. El pH de la disolución se mantiene en 1.00 a lo largo de toda la valoración; el potencial formal del sistema de cerio es 1.44 V.

a) Calcule el potencial del electrodo indicador con respecto al electrodo saturado de calomelanos de referencia después de la adición de 5.00, 10.00, 15.00, 25.00, 40.00, 49.00, 49.50, 49.60, 49.70, 49.80, 49.90, 49.95, 49.99, 50.00, 50.01, 50.05, 50.10, 50.20, 50.30, 50.40, 50.50, 51.00, 60.00, 75.00 y 90.00 mL de cerio(IV).

b) Trace la curva de valoración para estos datos

c) Genere la curva de la primera y segunda derivada para estos datos. ¿El volumen al que la curva de la segunda derivada cruza cero corresponde con el punto de equivalencia teórico? ¿Por qué si o por qué no?

21.25 La valoración de Fe(II) con permanganato produce una curva de valoración asimétrica particular debido a que hay un número de electrones diferente involucrado en las dos semirreacciones. Considere la valoración de Fe(II) 0.1 M de 25.00 mL con MnO_4^- 0.1 M. La concentración de H^+ se mantiene a 1.0 M a lo largo de la valoración. Utilice una hoja de cálculo para generar una curva de valoración teórica y las gráficas de la primera y segunda derivada. ¿Los puntos de inflexión obtenidos a partir del máximo de la gráfica de la primera derivada y a partir de la intersección con el cero de la gráfica de la segunda derivada corresponden con el punto de equivalencia? Explique por qué sí o por qué no.

***21.26** La concentración de Na^+ en una disolución se determinó haciendo mediciones con un electrodo ion selectivo para sodio. El sistema de electrodos desarrolló un potencial de −0.2462 V cuando se sumergió en 10 mL de una disolución de concentración desconocida. Después de la adición de 1.00 mL de NaCl 2.00×10^{-2} M, el potencial cambió a −0.1994 V. Calcule la concentración de Na^+ de la disolución original.

21.27 Se determinó la concentración de F^- en una disolución por medio de mediciones con un electrodo de membrana líquida. El sistema de electrodos desarrolló un potencial de 0.5021 V cuando se sumergió en 25.00 mL de la muestra y 0.4213 V después de la adición de 2.0 mL de NaF 5.45×10^{-2} M. Calcule pF para la muestra.

21.28 Un electrodo selectivo a iones de litio produjo los potenciales mostrados en la tabla para las siguientes disoluciones de LiCl y dos muestras de concentración desconocida:

Disolución (a_{Li^+})	Potencial vs. ECS, mV
0.100 M	+1.0
0.050 M	−30.0
0.010 M	−60.0
0.001 M	−138.0
Desconocida 1	−48.5
Desconocida 2	−75.3

a) Genere una curva de calibración de potencial frente a log a_{Li^+} y determine si el electrodo sigue la ecuación de Nernst.

b) Utilice un procedimiento de mínimos cuadrados para determinar las concentraciones de las dos disoluciones desconocidas.

21.29 Se utilizó un electrodo de fluoruro para determinar la cantidad de fluoruro en muestras de agua potable. Se obtuvieron resultados para cuatro estándares y dos disoluciones desconocidas, los cuales se muestran en la siguiente tabla. Se emplearon condiciones de pH y fuerza iónica constantes.

Disolución que contiene F^-	Potencial vs. ECS, mV
5.00×10^{-4} M	0.02
1.00×10^{-4} M	41.4
5.00×10^{-5} M	61.5
1.00×10^{-5} M	100.2
Desconocida 1	38.9
Desconocida 2	55.3

a) Grafique la curva de calibración de potencial frente a log[F^-]. Determine si el sistema de electrodos muestra una respuesta nernstiana.

b) Determine la concentración de F^- en las dos muestras desconocidas mediante un procedimiento de mínimos cuadrados.

21.30 Desafío: Ceresa, Pretsch y Baker[13] investigaron tres electrodos sensibles a iones para la determinación de las concentraciones de calcio. Los tres electrodos empleaban la misma membrana pero diferían en la composición de su disolución interna. El electrodo 1 era un electrodo ion selectivo convencional con una disolución interna de $CaCl_2$ 1.00×10^{-3} y NaCl 0.10 M. El electrodo 2 (baja actividad de Ca^{2+}) tenía una disolución interna que contenía la misma concentración analítica de $CaCl_2$, pero con EDTA 5.0×10^{-2} M ajustado a un pH de 9.0 con NaOH 6.0×10^{-2} M. El electrodo 3 (alta actividad de Ca^{2+}) tenía una disolución interna de Ca $(NO_3)_2$ 1.00 M.

a) Determine la concentración de Ca^{2+} en la disolución interna del electrodo 2.

b) Determine la fuerza iónica de la disolución en el electrodo 2.

c) Utilice la ecuación de Debye-Hückel y determine la actividad de Ca^{2+} en el electrodo 2. Utilice 0.6 nm como valor α_X para el Ca^{2+}.

d) El electrodo 1 se utilizó en una celda con un electrodo de referencia de calomelanos para medir disoluciones estándar de calcio con actividades que iban desde 0.001 M a 1.00×10^{-9} M. Se obtuvieron los siguientes datos:

Actividad de Ca^{2+}, M	Potencial de celda, mV
1.0×10^{-3}	93
1.0×10^{-4}	73
1.0×10^{-5}	37
1.0×10^{-6}	2
1.0×10^{-7}	−23
1.0×10^{-8}	−51
1.0×10^{-9}	−55

Grafique el potencial de celda frente a pCa y determine el valor de pCa en el punto donde la gráfica se desvía de manera significativa de la linealidad. Para la porción lineal, determine la pendiente y la intersección de la gráfica. ¿Obedece la gráfica a la ecuación 21.23, como se esperaba?

e) Para el electrodo 2 se obtuvieron los siguientes resultados:

Actividad de Ca^{2+}	Potencial de Celda, V
1.0×10^{-3}	228
1.0×10^{-4}	190
1.0×10^{-5}	165
1.0×10^{-6}	139
5.6×10^{-7}	105
3.2×10^{-7}	63
1.8×10^{-7}	36
1.0×10^{-7}	23
1.0×10^{-8}	18
1.0×10^{-9}	17

De nuevo, grafique el potencial de la celda frente a pCa y determine el intervalo de linealidad para el electrodo 2. Determine la pendiente y la intersección de la porción lineal. ¿Obedece este electrodo a la ecuación 21.23 para actividades de Ca^{2+} mayores?

f) Se dice que el electrodo 2 es supernernstiano para concentraciones de 10^{-7} M a 10^{-6} M. ¿Por qué se utiliza este término? Si tiene acceso a una biblioteca que posea una suscripción a *Analytical Chemistry* o tiene acceso en línea a la revista, lea el artículo de estos tres autores. Se dice que este electrodo tiene captación de Ca^{2+}. ¿Qué significa esto y cómo puede explicar su respuesta?

g) El electrodo 3 produjo los siguientes resultados:

Actividad de Ca^{2+}, M	Potencial de Celda, mV
1.0×10^{-3}	175
1.0×10^{-4}	150
1.0×10^{-5}	123
1.0×10^{-6}	88
1.0×10^{-7}	75
1.0×10^{-8}	72
1.0×10^{-9}	71

Grafique el potencial de la celda frente a pCa y determine el intervalo de linealidad. De nuevo, determine la pendiente y la intersección. ¿Obedece este electrodo a la ecuación 21.23?

h) Se dice que el electrodo 3 tiene liberación de Ca^{2+}. Explique este término a partir del artículo mencionado y describa cómo puede explicar la respuesta.

i) ¿Da el artículo alguna explicación alternativa para los resultados experimentales? De ser así, describa estas alternativas.

[13] A. Ceresa, E. Pretsch y E. Bakker, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 2054, DOI: 10.1021/ac991092h.



CAPÍTULO 22

Electrólisis en masa: electrogravimetría y coulombimetría



Sue Ogrocki/Reuters/Corbis

La electrólisis se utiliza ampliamente en el sector comercial para proporcionar recubrimientos metálicos atractivos a objetos como los parachoques de los autos, los cuales son cromados; cubiertos o vajillas de plata, los cuales a menudo son recubiertos con plata; y a la joyería, la cual puede ser recubierta eléctricamente con diversos metales preciosos. Otro ejemplo de un objeto recubierto electrolíticamente es el Oscar (mostrado en la fotografía), el cual es otorgado a los ganadores de los premios de la Academia. Cada Oscar mide 34.29 cm, sin tomar en cuenta su base, y pesa 3.85 kg. La estatuilla es moldeada a mano en britanio —una aleación de estaño, cobre y antimonio— en un molde de acero. A continuación, la figura es electrodepositada con cobre. Se le aplica un recubrimiento electrolítico de níquel para sellar los poros del metal. Después, la estatuilla es bañada por un recubrimiento de plata al cual el oro se adhiere con mayor facilidad. Por último, después de ser pulida, la estatuilla es recubierta electrolíticamente en oro de 24 quilates y protegida por una cubierta de laca. La cantidad de oro depositada sobre un Oscar puede determinarse al comparar los pesos de la estatuilla antes y después del paso final de electrólisis. Esta técnica, llamada electrogravimetría, es uno de los temas que aborda este capítulo. Alternativamente, puede integrarse la corriente eléctrica utilizada durante el proceso de recubrimiento electrolítico para encontrar la cantidad total de carga eléctrica requerida para recubrir electrolíticamente un Oscar. El número de moles de electrones necesario puede entonces ser empleado para calcular la masa del oro depositado. Este método, conocido como coulombimetría, es otro tema que se aborda en este capítulo.

En este capítulo describimos dos métodos electroanalíticos en masa: la electrogravimetría y la coulombimetría.[1] A diferencia de los métodos potenciométricos descritos en los capítulos 18 a 21, los métodos de este capítulo son técnicas electrolíticas en las cuales hay una corriente eléctrica neta y una reacción de celda neta. Tanto la electrogravimetría como la coulombimetría son métodos relacionados que se basan sobre una electrólisis efectuada durante un lapso suficiente para asegurar la oxidación o reducción completas del analito a un producto de composición conocida. En la electrogravimetría, el objetivo es determinar la cantidad de analito presente al convertirlo en un producto que se pesa como depósito sobre uno de los electrodos. En los procedimientos coulombimétricos determinamos la cantidad de analito mediante la medición de la cantidad de carga eléctrica necesaria para completar la conversión a un producto.

La electrogravimetría y la coulombimetría suelen tener una exactitud de unas cuantas partes por millar.

Tanto la electrogravimetría como la coulombimetría son moderadamente sensibles y se encuentran entre las técnicas disponibles más exactas y precisas. Al igual que las técnicas discutidas en el capítulo 12, la electrogravimetría no requiere una calibración preliminar contra

[1] Para mayor información relacionada con los métodos incluidos en este capítulo, véase A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2a. ed., cap. 11, Nueva York: Wiley, 2001; J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Sección 14, pp. 14.93–14.133, Nueva York: McGraw-Hill, 1995.

un estándar químico porque la relación funcional entre la cantidad medida y la concentración del analito pueden ser derivadas a partir de la teoría y de la masa atómica.

No hemos considerado anteriormente lo que ocurre cuando una corriente eléctrica está presente en una celda electroquímica. Por lo tanto, discutiremos primero el efecto de la corriente en una celda. Después, describiremos en detalle los métodos de electrólisis en masa. Los métodos voltamétricos descritos en el capítulo 23 requieren también de una corriente eléctrica neta en la celda, pero utilizan áreas del electrodo tan pequeñas que no se observan cambios apreciables en las concentraciones mayores.



Jean-Loup Charmet/Science Photo Library/Photo Researchers, Inc.

El matemático y físico francés André Marie Ampère (1775–1836) fue el primero en aplicar las matemáticas al estudio de la corriente eléctrica. Consecuente con las definiciones de carga positiva o negativa de Benjamín Franklin, Ampère definió una corriente eléctrica positiva como la dirección del flujo de carga positiva. A pesar de que ahora sabemos que los electrones negativos transportan una corriente eléctrica en los metales, la definición de Ampère se mantiene vigente en la actualidad. La unidad de la corriente eléctrica, el ampere, recibe el nombre en honor a este físico.

22A EL EFECTO DE LA CORRIENTE ELÉCTRICA SOBRE LOS POTENCIALES DE CELDA

Cuando hay una corriente eléctrica neta en una celda electroquímica, el potencial eléctrico medido entre los dos electrodos ya no es la sola diferencia entre los dos potenciales de los electrodos como lo calculamos a partir de la ecuación de Nernst. En estas circunstancias deben considerarse dos fenómenos adicionales: la **caída de IR** y la **polarización**. Debido a estos fenómenos, se requieren potenciales eléctricos mayores que el potencial termodinámico para operar una celda electrolítica. Cuando se presentan en una celda galvánica, la caída de IR y la polarización resultan en el desarrollo de potenciales eléctricos menores que los predichos.

A continuación examinaremos en detalle estos dos fenómenos. Como ejemplo, consideraremos la siguiente celda electrolítica para la determinación mediante electrogravimetría o coulombimetría de cadmio(II) en disoluciones de ácido clorhídrico:

$$\text{Ag}|\text{AgCl}(s), \text{Cl}^-(0.200\ \text{M}), \text{Cd}^{2+}(0.00500\ \text{M})|\text{Cd}$$

Celdas similares pueden ser utilizadas para determinar Cu(II) y Zn(II) en disoluciones ácidas. En esta celda, el electrodo derecho es un electrodo metálico que ha sido recubierto con una capa de cadmio. Debido a que este es el electrodo en el cual ocurre la reducción de iones Cd^{2+}, este **electrodo de trabajo** funciona como un cátodo. El electrodo izquierdo es un electrodo de plata/cloruro de plata cuyo potencial eléctrico permanece prácticamente constante durante el análisis. Por lo tanto, el electrodo izquierdo es el **electrodo de referencia**. Observe que este es un ejemplo de una celda sin unión líquida. Como se muestra en el ejemplo 22.1, esta celda, como está escrita, tiene un potencial termodinámico de -0.734 V. El signo negativo para el potencial de celda indica que la reacción espontánea *no* es la reducción del Cd^{2+} en la derecha y la oxidación de Ag en el lado izquierdo. Para reducir Cd^{2+} a Cd debemos construir una celda electrolítica y *aplicar* de alguna manera un potencial eléctrico más negativo que -0.734 V. Este tipo de celda se muestra en la **figura 22.1**. Al aplicar un potencial eléctrico más negativo que el potencial termodinámico, obligamos a que el electrodo de Cd se convierta en el cátodo y provoque que ocurra la reacción neta en la ecuación 22.1 en la dirección de izquierda a derecha.

$$\text{Cd}^{2+} + 2\text{Ag}(s) + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cd}(s) + 2\text{AgCl}(s) \quad (22.1)$$

Observe que esta celda es reversible y, por lo tanto, en ausencia de la fuente de voltaje externo mostrada en la figura, la reacción espontánea de celda es en la dirección de derecha a izquierda (oxidación de Cd(s) a Cd^{2+}). Si se permite que la reacción espontánea ocurra al causar un cortocircuito en la celda galvánica, el electrodo de Cd sería el ánodo.

Corriente es la velocidad del flujo de carga en un circuito o disolución. Un ampere de corriente es una velocidad del flujo de carga eléctrica de un coulomb por segundo (1 A = 1 C/s). **Voltaje**, la diferencia de potencial eléctrico, es la energía potencial que resulta a partir de la separación de cargas eléctricas. Un volt de potencial eléctrico resulta cuando un joule de energía potencial es requerido para separar un coulomb de carga (1 V = 1 J/C).

La ley de Ohm es: $E = IR$, o $I = E/R$. Las unidades de resistencia eléctrica son los ohms (Ω). Un ohm equivale a un volt por ampere. Por lo tanto, el producto IR tiene las unidades de amper × volts/ampere = volts.

22A.1 Potencial óhmico: caída de *IR*

Las celdas electroquímicas, como los conductores metálicos, oponen resistencia al flujo de carga eléctrica. La ley de Ohm describe el efecto de esta resistencia sobre la magnitud de la corriente eléctrica en la celda. El producto de la resistencia, R, en ohms (Ω) de una celda

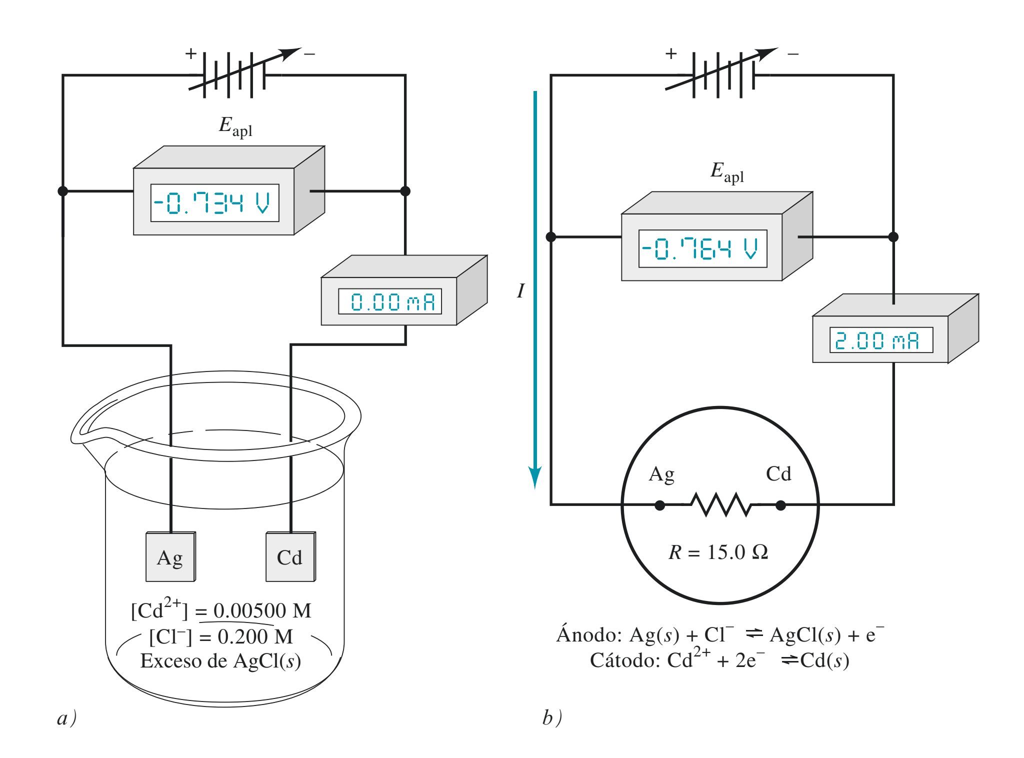


Figura 22.1 Una celda electrolítica para determinar Cd^{2+}. *a*) Corriente = 0.00 mA. *b*) Diagrama de la celda en la parte *a)* con una resistencia interna de celda representada por un resistor de 15.0 Ω y una $E_{aplicado}$ que aumenta hasta dar una corriente de 2.00 mA.

La **corriente directa** (cd) es la corriente eléctrica que siempre va en una dirección, es decir, es unidireccional. La dirección de una **corriente alterna** (ca) se invierte periódicamente. Podemos hablar también de fuentes de voltaje unidireccionales (cd) o de polaridad alternante (ca). Los términos ca y cd pueden también utilizarse para describir fuentes de potencia, circuitos y componentes designados para operación alternante o unipolar, respectivamente. Una fuente de voltaje de cd se identifica por el símbolo de una batería con las polaridades + y − indicadas al igual que aquellas mostradas en la figura 22.1. Una flecha a través de la batería indica que la fuente de voltaje puede ser cambiada a otro valor de cd.

y la corriente I en amperes (A) es llamada potencial óhmico o caída de IR de la celda. En la figura 22.1*b* utilizamos un resistor R para representar la resistencia de la celda en la figura 22.1*a*. Para generar una corriente eléctrica de I amperes en esta celda, debemos aplicar un potencial eléctrico que es IR volts más negativo que el potencial termodinámico, $E_{celda} = E_{derecho} - E_{izquierdo}$, es decir,

$$E_{aplicado} = E_{celda} - IR \tag{22.2}$$

Normalmente, intentamos minimizar la caída de IR en la celda mediante una resistencia de celda muy baja (alta fuerza iónica) o al usar una **celda de tres electrodos** (véase la sección 22C.2), en la cual la corriente pasa entre el electrodo de trabajo y un **electrodo auxiliar**, o **contraelectrodo**. Con este arreglo, solo una pequeña corriente eléctrica pasa entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, minimizando, por lo tanto, la caída de IR.

EJEMPLO 22.1

La siguiente celda ha sido utilizada para la determinación de cadmio en presencia de iones cloruro tanto por electrogravimetría como por coulombimetría:

$$Ag|AgCl(s), Cl^-(0.200\ M), Cd^{2+}(0.00500\ M)|Cd$$

Calcule el potencial eléctrico que *a)* debe aplicarse para evitar que se desarrolle una corriente eléctrica en la celda cuando los dos electrodos están conectados y *b)* el que debe ser aplicado para provocar que se desarrolle una corriente electrolítica de 2.00 mA. Suponga que la resistencia interna de la celda es de 15.0 Ω.

Solución

a) En el apéndice 5, encontramos los siguientes potenciales estándar de reducción:

$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) \qquad E^0 = -0.403 \text{ V}$$

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^- \qquad E^0 = 0.222 \text{ V}$$

El potencial del electrodo de cadmio es

$$E_{derecho} = -0.403 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.00500} = -0.471 \text{ V}$$

y el del electrodo de plata es

$$E_{izquierdo} = 0.222 - 0.0592 \log (0.200) = 0.263 \text{ V}$$

Debido a que la corriente debe ser 0.00 mA, a partir de la ecuación 22.2 encontramos:

$$\begin{aligned} E_{aplicado} &= E_{celda} = E_{derecho} - E_{izquierdo} \\ &= -0.471 - 0.263 = -0.734 \text{ V} \end{aligned}$$

Para evitar el paso de corriente eléctrica por esta celda, necesitaríamos aplicar un voltaje de −0.734 V, como se muestra en la figura 22.1*a*. Observe que para obtener una corriente eléctrica de 0.00 mA el voltaje aplicado debe igualar al potencial de la celda galvánica. Este requisito es la base para una medida de comparación nula del potencial de la celda galvánica. Utilizamos una fuente variable de voltaje estándar como el voltaje aplicado y ajustamos su registro de salida a una corriente de 0.00 mA. En este *punto nulo*, el voltaje estándar se lee en un voltímetro para obtener el valor de E_{celda}. Puesto que no hay corriente, este tipo de medición de voltaje evita el error de carga discutido en la sección 21E.

b) Para calcular el potencial aplicado que se necesita para desarrollar una corriente eléctrica de 2.00 mA, o 2.00×10^{-3} A, sustituimos en la ecuación 22.2 para obtener

$$\begin{aligned} E_{aplicado} &= E_{celda} - IR \\ &= -0.734 - 2.00 \times 10^{-3} \text{ A} \times 15\ \Omega \\ &= -0.734 - 0.030 = -0.764 \text{ V} \end{aligned}$$

Vemos que para obtener una corriente eléctrica de 2.00 mA como en la figura 22.1*b* se requiere aplicar un potencial de −0.764 V.

22A.2 Efectos de la polarización

Si resolvemos la ecuación 22.2 para la corriente eléctrica, *I*, obtenemos

$$I = \frac{E_{celda} - E_{aplicado}}{R} = -\frac{E_{aplicado}}{R} + \frac{E_{celda}}{R} \tag{22.3}$$

Observe que una gráfica de corriente eléctrica en una celda electrolítica contra un potencial eléctrico aplicado debe ser una línea recta con una pendiente igual al recíproco negativo de la resistencia, $-1/R$, y que la ordenada al origen debe ser igual a E_{celda}/R. Como puede observarse en la **figura 22.2**, la gráfica es lineal para corrientes eléctricas bajas. En este experimento, las mediciones se realizaron en un periodo lo suficientemente breve

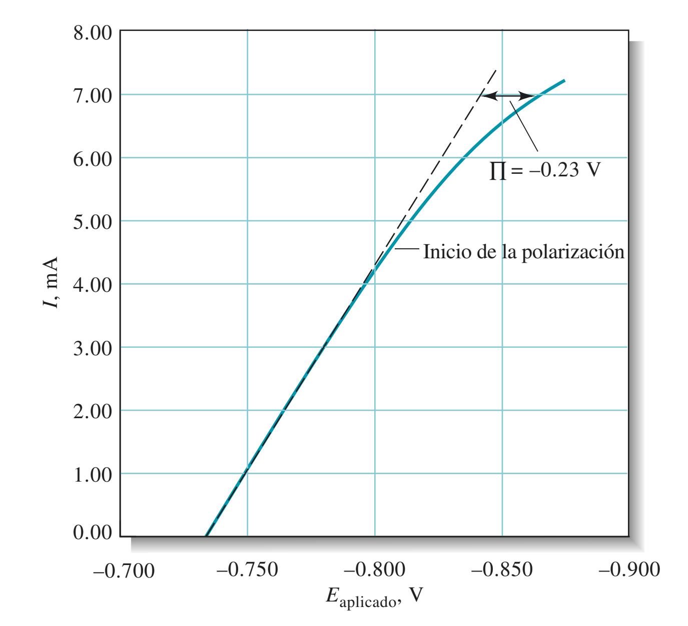


Figura 22.2 Curva experimental de corriente/voltaje para la operación de la celda mostrada en la figura 22.1. La línea punteada es la curva teórica suponiendo que no hay polarización. El sobrevoltaje Π es la diferencia de potencial eléctrico entre las curvas teórica y experimental.

para que no cambiara de modo significativo el potencial del electrodo como consecuencia de la reacción electrolítica. Conforme aumenta el voltaje aplicado, al final de la gráfica, la corriente eléctrica comienza a desviarse de la linealidad.

La **polarización** es la desviación que tiene el potencial del electrodo de su valor teórico calculado por la ecuación de Nernst sobre el paso de corriente. El **sobrevoltaje** es la diferencia del potencial entre el potencial de celda teórico calculado a partir de la ecuación 22.2 y el potencial real de la celda a un nivel dado de corriente eléctrica.

El término **polarización** se refiere a la desviación del potencial del electrodo a partir del valor predicho por la ecuación de Nernst sobre el paso de corriente eléctrica. Las celdas que exhiben un comportamiento no lineal a corrientes altas presentan polarización y el grado de polarización está dado por un **sobrevoltaje**, o **sobrepotencial**, el cual se representa por Π en la figura. Observe que la polarización requiere la aplicación de un potencial eléctrico mayor que el valor teórico para producir una corriente de la magnitud esperada. Por lo tanto, el sobrevoltaje requerido para alcanzar una corriente eléctrica de 7.00 mA en la celda electrolítica de la figura 22.2 es de alrededor de −0.23 V. Para una celda electrolítica afectada por el sobrevoltaje, la ecuación 22.2 se convierte en

$$E_{\text{aplicado}} = E_{\text{celda}} - IR - \Pi \tag{22.4}$$

Los factores que influyen sobre la polarización son 1) tamaño, forma y composición del electrodo; 2) composición de la disolución del electrolito; 3) temperatura y velocidad de la agitación; 4) nivel de corriente y 5) estado físico de las especies químicas que participan en la reacción.

La polarización del electrodo es un fenómeno que puede afectar a uno o ambos electrodos en una celda. El grado de polarización de un electrodo varía ampliamente. En algunos casos se aproxima a cero, mientras que en otros puede ser tan grande que la corriente eléctrica en la celda se vuelve independiente del potencial. En esta condición, se dice que la polarización se ha completado. Los fenómenos de polarización se pueden dividir en dos categorías: **polarización por concentración** y **polarización cinética**.

La **transferencia de masa** es el movimiento de material, como iones, desde un sitio hacia otro.

Polarización por concentración

La concentración por polarización ocurre debido a la velocidad limitada de transferencia de masa desde la disolución hacia la superficie del electrodo. La transferencia de electrones entre una especie química reactiva en la disolución y el electrodo puede llevarse a cabo solo en la región interfacial localizada inmediatamente adyacente a la superficie del electrodo. Esta región es solo una fracción de un nanómetro de grosor y contiene un número limitado de iones o moléculas reactivas. Para que haya una corriente eléctrica estable en una celda, la región interfacial debe ser provista continuamente del reactivo contenido en el volumen de la disolución mayor. En otras palabras, conforme los iones

o moléculas reactantes son consumidos por la reacción electroquímica, más especies químicas deben transportarse hacia la capa de la superficie a una velocidad suficiente para mantener la corriente eléctrica. Por ejemplo, para mantener una corriente de 2.0 mA en la celda descrita en la figura 22.1*b*, es necesario transportar iones cadmio hacia la superficie del cátodo a una velocidad de alrededor de 1×10^{-8} mol/s o 6×10^{15} iones cadmio por segundo. De manera similar, los iones plata deben ser removidos del cátodo a una velocidad de 2×10^{-8} moles/s.[2]

La polarización por concentración ocurre cuando las especies químicas reactantes no alcanzan a llegar a la superficie del electrodo o cuando los productos no abandonan la superficie lo suficientemente rápido para mantener la corriente eléctrica deseada. Cuando ocurren estos hechos, la corriente eléctrica está limitada a valores menores que los predichos por la ecuación 22.2.

❮ Los reactantes son transportados hacia el electrodo y los productos también se transportan lejos de él mediante la difusión, la migración y la convección.

Los reactantes son transportados hacia la superficie de un electrodo mediante tres mecanismos: **difusión**, **migración** y **convección**. Los productos son removidos de la superficie del electrodo por las mismas vías.

Difusión. Cuando hay una diferencia de concentración entre dos regiones de una disolución, los iones o moléculas se mueven desde la región más concentrada hacia la más diluida. Este proceso se llama **difusión** y conduce, en última instancia, a la desaparición del gradiente de concentración. La velocidad de difusión es directamente proporcional a la diferencia de concentración. Por ejemplo, cuando se depositan iones cadmio en el electrodo, como se ilustra en la **figura 22.3*a***, la concentración de Cd^{2+} sobre la superficie del electrodo, $[Cd^{2+}]_0$, se vuelve menor que la concentración mayor. La diferencia entre la concentración en la superficie y la concentración en la disolución mayor, $[Cd^{2+}]$, crea un *gradiente* de concentración que provoca que los iones cadmio se difundan desde la disolución mayor hacia la capa de la superficie cercana del electrodo (véase la **figura 22.3*b***).

Difusión es el movimiento de una especie química bajo la influencia de un gradiente de concentración. Es el proceso que causa que los iones o moléculas se desplacen desde una región de mayor concentración de una disolución hacia otra región más diluida.

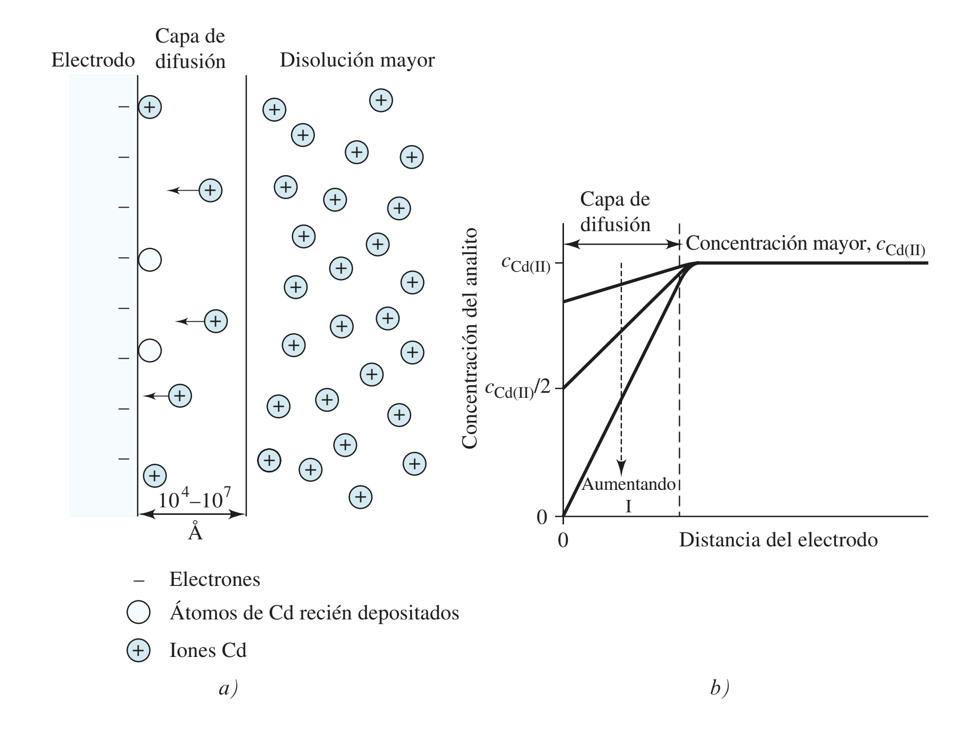


Figura 22.3 Diagrama pictórico, *a,* y gráfico de concentración contra distancia, *b,* mostrando los cambios de concentración sobre la superficie de un electrodo de cadmio. Conforme los iones Cd^{2+} son reducidos sobre la superficie del electrodo a átomos de Cd, la concentración de Cd^{2+} sobre la superficie se vuelve menor que la concentración mayor. Entonces, los iones se difunden desde la disolución mayor hacia la superficie como resultado del gradiente de concentración formado. Cuanta mayor sea la corriente eléctrica, tanto mayor será el gradiente de concentración hasta que la concentración sobre la superficie se vuelva cero: su valor más bajo posible. En este punto, se obtiene la corriente eléctrica máxima posible, llamada corriente limitante.

[2]Para mayores detalles, véase D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6a. ed., Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007, pp. 647–52.

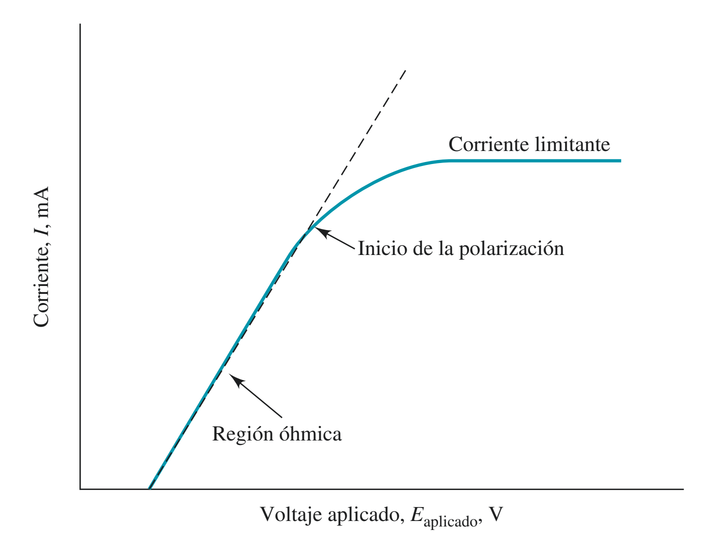


Figura 22.4 Curva de corriente-potencial para la electrólisis, que muestra a la región lineal u óhmica, el inicio de la polarización y la meseta de la corriente limitante. En la región de la corriente limitante, se dice que el electrodo está polarizado por completo porque su potencial puede cambiar ampliamente sin afectar a la corriente.

La velocidad de la difusión está dada por:

$$\text{velocidad de la difusión hacia la superficie del cátodo} = k'([Cd^{2+}] - [Cd^{2+}]_0) \qquad (22.5)$$

donde $[Cd^{2+}]$ es la concentración del reactante en la disolución, $[Cd^{2+}]_0$ es la concentración en equilibrio químico en la superficie del electrodo y k' es una constante de velocidad o de proporcionalidad. El valor de $[Cd^{2+}]_0$ en cualquier momento es determinado por el potencial del electrodo y puede calcularse a partir de la ecuación de Nernst. En el presente ejemplo, encontramos la concentración del ion cadmio en la superficie a partir de la relación

$$E_{\text{cátodo}} = E^0_{Cd^{2+}/Cd} - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{[Cd^{2+}]_0}$$

Migración es el movimiento de los iones a través de la disolución como resultado de la atracción electrostática entre los electrodos y los iones.

donde $E_{\text{cátodo}}$ es el potencial eléctrico aplicado sobre el cátodo. Conforme el potencial eléctrico aplicado se vuelve más y más negativo, $[Cd^{2+}]_0$ se vuelve menor y menor. El resultado es que la velocidad de la difusión y la corriente eléctrica se hacen mayores hasta que la concentración en la superficie cae hasta cero y se alcanza la **corriente limitante,** o corriente máxima, como se ilustra en la **figura 22.4**.

Migración. El proceso electrostático mediante el cual los iones se mueven bajo la influencia de un campo eléctrico se llama **migración**. Este proceso, representado esquemáticamente en la **figura 22.5**, es la causa principal de transferencia de masa en la disolución contenida en una celda. La velocidad a la cual migran los iones hacia una superficie del electrodo o desde ella generalmente aumenta conforme el potencial del electrodo se incrementa. Este movimiento de carga eléctrica constituye una corriente, la cual también aumenta junto con el potencial. La migración provoca que los aniones sean atraídos hacia el electrodo positivo y los cationes hacia el electrodo negativo. La migración de especies químicas del analito es indeseable para la mayoría de las técnicas de electroquímica. Deseamos reducir tanto aniones como cationes en un electrodo de polaridad negativa y oxidar cationes y aniones en un electrodo positivo. La migración de especies químicas del analito puede minimizarse al tener una alta concentración de un electrolito inerte, llamado **electrolito de soporte**, presente en la celda. La corriente eléctrica en la celda es causada principalmente por las cargas transportadas por los iones del electrolito de soporte. El electrolito de soporte sirve para reducir la resistencia de la celda, aminorando la caída de *IR*.

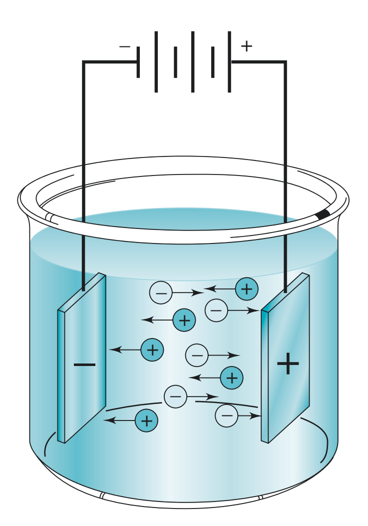


Figura 22.5 El movimiento de los iones a través de una disolución causado por la atracción electrostática entre los iones y los electrodos es llamado migración.

Convección. Los reactantes también pueden ser transferidos hacia un electrodo o desde él mediante medios mecánicos. La **convección forzada**, como la mezcla o la agitación, tiende a disminuir el grosor de la capa de difusión en la superficie del electrodo y, por lo tanto, disminuye la polarización por concentración. La **convección natural** es el resultado de las diferencias de temperatura o de densidad y también contribuye al transporte de moléculas y iones hacia un electrodo y desde él.

Convección es el transporte de iones o moléculas a través de una disolución como resultado de la agitación, vibración o gradientes de temperatura.

Importancia de la polarización por concentración. Como mencionamos anteriormente, la polarización por concentración se establece cuando los efectos de la difusión, la migración o la convección son insuficientes para transportar un reactante hacia la superficie de un electrodo o desde ella a una velocidad que produce una corriente de la magnitud dada por la ecuación 22.2. La polarización por concentración requiere aplicar potenciales eléctricos mayores que los calculados a partir de la ecuación 22.2 para mantener una corriente eléctrica determinada en una celda electrolítica (véase la figura 22.2). De forma similar, el fenómeno provoca que el potencial eléctrico de una celda galvánica sea menor que el valor predicho basándose sobre el potencial teórico y la caída de *IR*.

❮ Las variables experimentales que influyen en el grado de polarización por concentración son
1) la concentración de reactante,
2) la concentración total del electrolito,
3) la agitación mecánica y
4) el tamaño del electrodo.

Polarización cinética

En la polarización cinética, la magnitud de la corriente eléctrica está limitada por la velocidad de una o ambas reacciones del electrodo, es decir, por la velocidad de la transferencia de electrones entre los reactantes y los electrodos. Para compensar la polarización cinética se requiere un potencial eléctrico adicional, o sobrevoltaje, para superar la energía de activación de la semirreacción.

❮ La corriente en una celda cinéticamente polarizada es gobernada por la velocidad de transferencia de electrones, y no por la velocidad de transferencia de masa.

La polarización cinética es más pronunciada para procesos de electrodo que dan como resultado productos gaseosos porque las cinéticas del proceso de evolución del gas son complejas y frecuentemente lentas. La polarización cinética puede despreciarse para el depósito o disolución de metales como Cu, Ag, Zn, Cd y Hg. Sin embargo, la polarización cinética puede ser significativa para reacciones que involucran a metales de transición como Fe, Cr, Ni y Co. Los efectos cinéticos por lo general disminuyen cuando la temperatura aumenta o cuando disminuye la densidad de la corriente eléctrica. Estos efectos dependen también de la composición del electrodo y son más pronunciados para metales más blandos como plomo, zinc y sobre todo mercurio. La magnitud de los efectos del sobrevoltaje no puede predecirse a partir de la presente teoría y puede ser estimada solo a partir de información empírica en la bibliografía.[3] Al igual que con la caída de *IR*, los efectos del sobrevoltaje requieren la aplicación de voltajes mayores que los calculados para operar una celda electrolítica a una corriente deseada. La polarización cinética también provoca que el potencial de una celda galvánica sea menor que el calculado a partir de la ecuación de Nernst y la caída de *IR* (véase la ecuación 22.2).

La **densidad de corriente** es la corriente eléctrica por unidad de área de superficie del electrodo (A/cm^2).

Los sobrevoltajes asociados a la formación de hidrógeno y oxígeno son frecuentemente de 1 V o mayores y son muy importantes porque estas moléculas son producidas a menudo por reacciones electroquímicas. Por ejemplo, la influencia del sobrevoltaje del hidrógeno sobre una batería de plomo/ácido utilizada en un automóvil se discute en el artículo 22.1. El alto sobrevoltaje del hidrógeno sobre metales como cobre, zinc, plomo y mercurio es particularmente interesante para propósitos analíticos. Estos metales y muchos otros pueden, por lo tanto, ser depositados sin interferencia de la evolución o formación de hidrógeno. En teoría, no es posible depositar zinc a partir de una disolución acuosa neutra porque se forma hidrógeno a un potencial eléctrico considerablemente

La **polarización cinética** se presenta por lo común cuando el reactante o el producto en una celda electroquímica es un gas.

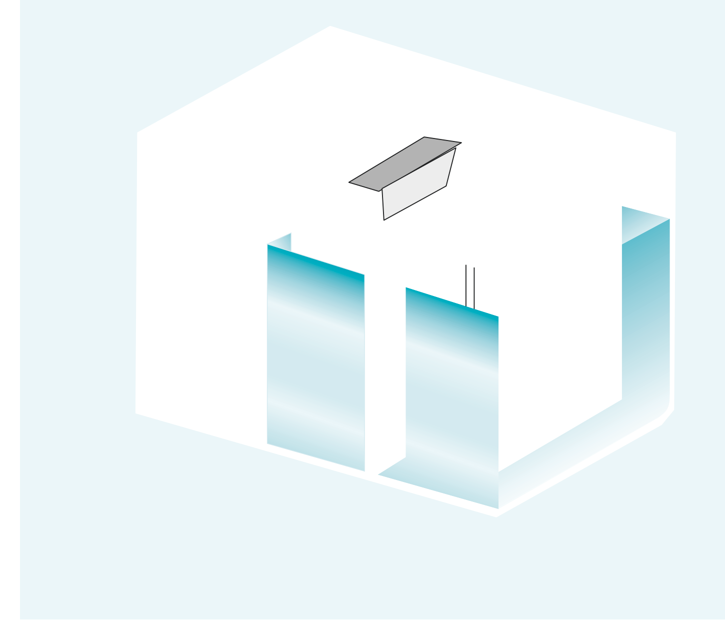
[3]Datos sobre sobretensión para varias especies químicas de gases sobre diferentes superficies de electrodo han sido compilados en J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Sección 14, pp. 14.96–14.97, Nueva York: McGraw-Hill, 1995.

El sobrevoltaje y la batería de plomo/ácido

Si no fuera por el alto sobrevoltaje del hidrógeno sobre los electrodos de plomo y óxido de plomo, las baterías de almacenamiento plomo/ácido utilizadas en automóviles y camiones (véase la **figura 22A.1**) no funcionarían, debido a la formación de hidrógeno en el cátodo tanto durante su carga como durante su uso. Ciertos metales traza contenidos en el sistema disminuyen este sobrevoltaje y con el tiempo conducen a la gasificación, o formación de hidrógeno, limitando, por ende, la vida útil de la batería. La diferencia esencial entre una batería con una garantía de 48 meses y una de 72 meses es la concentración de estos metales traza en el sistema. La reacción general de la celda cuando ésta está descargando es

$$Pb(s) + PbO_2(s) + 2HSO_4^- + 2H^+ \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O$$

La batería de almacenamiento plomo/ácido se comporta como una celda galvánica durante la descarga y como una celda electrolítica cuando es cargada. Este tipo de baterías que actúan como celdas galvánicas se utilizaron alguna vez como fuentes de voltaje para la electrólisis; pero han sido reemplazadas, para este propósito específico, por modernas fuentes de alimentación operadas en línea.



menor que el requerido para el depósito del zinc. De hecho, el zinc puede ser depositado sobre un electrodo de cobre sin formación significativa de hidrógeno debido a que la velocidad a la cual se forma el gas es despreciable tanto en el zinc como en el cobre, como demuestra el alto sobrevoltaje de hidrógeno asociada a estos metales.

22B SELECTIVIDAD DE LOS MÉTODOS ELECTROLÍTICOS

En principio, los métodos electrolíticos son razonablemente selectivos para separar y determinar un amplio número de iones. La posibilidad de realizar una separación y las condiciones teóricas para alcanzarla pueden ser derivadas a partir de los potenciales de electrodo estándar de las especies químicas de interés, como se muestra en el ejemplo 22.2.

EJEMPLO 22.2

En teoría, ¿es posible realizar una separación cuantitativa de Cu^{2+} y Pb^{2+} mediante el depósito electrolítico? En caso de ser posible, ¿cuál es el intervalo de potenciales del cátodo con respecto al electrodo de calomelanos saturado (ECS) que puede utilizarse? Suponga que la concentración de la disolución muestra es 0.1000 M para cada ion y que la remoción de un ion se alcanza cuando queda sin depositar solo 1 parte en 10 000.

Solución

En el apéndice 5, encontramos

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E^0 = 0.337 \text{ V}$$

$$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) \qquad E^0 = -0.126 \text{ V}$$

Observe que, de acuerdo con estos potenciales estándar, el cobre comenzaría a depositarse a mayores voltajes positivos aplicados que aquellos sobre el plomo. Calculemos primero el potencial eléctrico necesario para reducir la concentración de Cu^{2+} a 10^{-4} de su concentración original (es decir, de 0.1000 M a 1.00×10^{-5} M). Sustituyendo en la ecuación de Nernst, obtenemos

$$E = 0.337 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{1.00 \times 10^{-5}} = 0.189 \text{ V}$$

De manera similar, podemos deducir el potencial al cual el plomo comienza a depositarse:

$$E = -0.126 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.1000} = -0.156 \text{ V}$$

Por lo tanto, si el potencial del cátodo se mantiene entre 0.189 V y −0.156 V (contra el electrodo estándar de hidrógeno [EEH]), debemos obtener una separación cuantitativa. Ahora, podemos convertir estos valores en potenciales contra el ECS al sustraer E_{ECS}:

$$E_{celda} = E_{cátodo} - E_{ECS} = 0.189 - 0.244 = -0.055 \text{ V} \qquad \text{para la deposición de Cu}$$

y

$$E_{celda} = E_{cátodo} - E_{ECS} = -0.156 - 0.244 = -0.400 \qquad \text{para la deposición de Pb}$$

Estos cálculos indican que el potencial eléctrico del cátodo debe mantenerse entre −0.055 V y −0.400 V con respecto al ECS, para depositar Cu sin depositar ninguna cantidad considerable de Pb.

Cálculos como los del ejemplo 22.2 nos permiten encontrar las diferencias en los potenciales de electrodo que son teóricamente necesarios para determinar un ion sin la interferencia de otro. Estas diferencias varían de alrededor de 0.04 V para iones con triple carga hasta 0.24 V para especies químicas con una sola carga.

Estos límites teóricos de separación pueden ser aproximados solo al mantener el potencial del electrodo de trabajo (normalmente el cátodo) en el cual se deposita un metal al nivel requerido. Sin embargo, el potencial de este electrodo puede ser controlado solo al variar el potencial aplicado a la celda. La ecuación 22.4 indica que las variaciones en $E_{aplicado}$ afectan no solo al potencial del cátodo, sino también al potencial del ánodo, la caída de IR y el sobrepotencial. Debido a estos efectos, la única vía práctica para

lograr la separación de especies químicas cuyos potenciales de electrodo difieren en algunas décimas de volt es al medir continuamente el potencial del cátodo con respecto al potencial de un electrodo de referencia cuyo potencial es conocido. El potencial de celda aplicado puede entonces ser ajustado para mantener al nivel deseado el potencial del cátodo. Un análisis realizado de esta forma es conocido como **electrólisis de potencial controlado**. Los métodos de potencial controlado se discuten en las secciones 22C.2 y 22D.4.

22C MÉTODOS ELECTROGRAVIMÉTRICOS

El depósito electrolítico ha sido utilizado durante más de un siglo para la determinación gravimétrica de metales. En la mayoría de las aplicaciones, el metal es depositado sobre un cátodo de platino de peso conocido y se determina el aumento en la masa. Algunos métodos utilizan el depósito anódico, como la determinación de plomo como óxido de plomo sobre platino y de cloruro como cloruro de plata sobre plata.

En un **método potenciostático**, el potencial del electrodo de trabajo es mantenido a un nivel constante con respecto al electrodo de referencia, como un ECS.

Existen dos tipos generales de métodos electrogravimétricos. En uno, el potencial del electrodo de trabajo no es controlado y el potencial de celda aplicado se mantiene a un nivel más o menos constante que proporciona una corriente suficientemente grande para completar la electrólisis en un lapso de tiempo razonable. El segundo tipo de método electrogravimétrico es el de potencial controlado o **método potenciostático**.

22C.1 Electrogravimetría sin control del potencial

Un **electrodo de trabajo** es el electrodo en el cual ocurre la reacción analítica.

Los procedimientos electrolíticos en los cuales el potencial del electrodo de trabajo no es controlado utilizan equipo económicamente accesible y requieren poca atención del operador. En estos procedimientos, el potencial aplicado a través de la celda completa se mantiene a un nivel más o menos constante durante la electrólisis.

Instrumentación

Como se muestra en la **figura 22.6**, el aparato que se utiliza para un depósito analítico sin control del potencial del cátodo consiste en una celda adecuada y una fuente de alimentación de corriente directa de 6 a 12 V. El voltaje aplicado a la celda es controlado

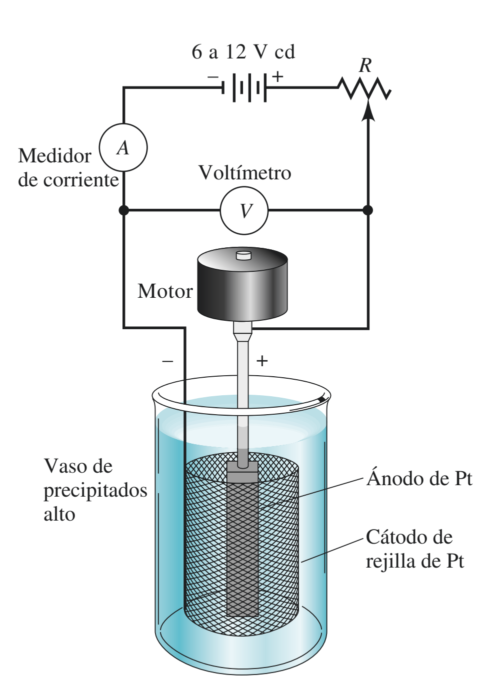


Figura 22.6 Aparato utilizado para el electrodepósito de metales sin control del potencial del cátodo. Observe que esta es una celda de dos electrodos.

por el resistor variable, *R*. Un amperímetro y un voltímetro indican la corriente eléctrica aproximada y el voltaje aplicado. Para desarrollar una electrólisis analítica con este aparato, el voltaje aplicado se ajusta con el potenciómetro *R* para producir una corriente eléctrica de varios décimos de un ampere. El voltaje es entonces sostenido cerca del nivel inicial hasta que se considera que se ha completado el depósito.

Celdas de electrólisis

La figura 22.6 muestra una celda típica para el depósito de un metal sobre un electrodo sólido. Frecuentemente, el electrodo de trabajo es un cilindro con una gran área superficial de rejilla de platino de 2 o 3 cm de diámetro y unos 6 cm de longitud. También se han utilizado cátodos de rejilla de cobre y otras aleaciones. A menudo, como se muestra, el ánodo toma la forma de una paleta sólida de agitación hecha de platino, la cual se localiza en el interior y se conecta al cátodo a través del circuito externo.

Propiedades físicas de los precipitados electrolíticos

Idealmente, un metal depositado de modo electrolítico debe ser muy adherente, denso y blando, de tal forma que pueda ser lavado, secado y pesado sin pérdida mecánica o sin reacción con la atmósfera. Los mejores depósitos metálicos son de grano fino y tienen un brillo metálico. Los precipitados esponjosos, pulverizados o en forma de escamas suelen ser menos puros y menos adherentes que los depósitos de grano fino.

Los principales factores que influyen en las características físicas de los depósitos son la densidad de corriente eléctrica, la temperatura y la presencia de agentes complejantes. Los mejores depósitos se forman normalmente a bajas densidades de corriente, por lo general menores que 0.1 A/cm^2. La agitación lenta suele mejorar la calidad de un depósito. Los efectos de la temperatura son impredecibles y deben determinarse de modo empírico.

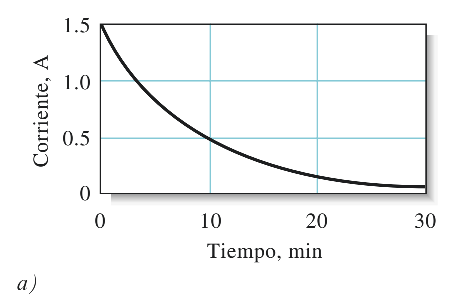
Con frecuencia, cuando los metales son depositados a partir de disoluciones de complejos metálicos, forman películas más suaves y más adherentes que cuando se depositan a partir de iones simples. Los complejos de cianuro y amoniaco suelen producir los mejores depósitos.

Aplicaciones de los métodos electrogravimétricos

En la práctica, la electrólisis a un potencial de celda constante está limitada a la separación de cationes fácilmente reducidos a partir de aquellos que son más difíciles de reducir que los iones hidrógeno o nitrato. La razón de esta limitante es ilustrada en la **figura 22.7**, la cual muestra los cambios de corriente, caída de *IR* y potencial del cátodo durante una electrólisis en la celda representada en la figura 22.6. El analito es iones de cobre(II) en una disolución que contiene un exceso de ácido sulfúrico o nítrico. En un inicio, *R* se ajusta de tal forma que el potencial aplicado a la celda es de alrededor de −2.5 V, el cual, como se muestra en la figura 22.7*a*, conduce una corriente de alrededor de 1.5 A. El depósito electrolítico completado de cobre es entonces completado a este potencial aplicado.

Como se muestra en la figura 22.7*b*, la caída de *IR* disminuye en forma continua a medida que procede la reacción. La razón de esta disminución es principalmente la polarización por concentración en el cátodo, la cual limita la velocidad a la cual los iones cobre son llevados hacia la superficie del electrodo y, por lo tanto, hacia la corriente eléctrica. A partir de la ecuación 22.4, puede observarse que la disminución en *IR* debe ser compensada por un aumento en el potencial del cátodo, puesto que el potencial de celda aplicado es constante.

Por último, el descenso en la corriente y el aumento en el potencial del cátodo se desaceleran en el punto *B* a causa de la reducción de los iones hidrógeno. Debido a que la disolución contiene un gran exceso de ácido, la corriente ya no está limitada por la



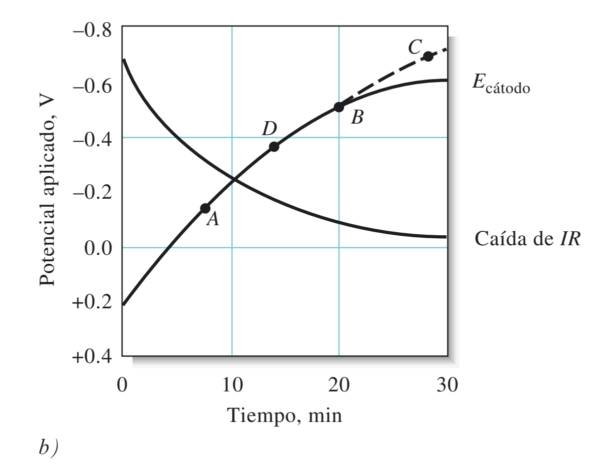


Figura 22.7 *a)* Corriente. *b)* Caída de *IR* y cambio en el potencial del cátodo durante un depósito electrolítico de cobre a un potencial constante de celda aplicado. La corriente en *a)* y el descenso de *IR,* en *b)*, disminuyen constantemente con el tiempo. El potencial del cátodo se vuelve negativo para compensar la caída de *IR*, en *b)*. En el punto *B*, el cátodo se despolariza por la reducción de los iones hidrógeno. Los metales que se depositan en los puntos *A* o *D* interfieren con el cobre debido al codepósito. El metal que se deposita en el punto *C* no interfiere.

polarización por concentración y el codepósito de cobre e hidrógeno ocurre de manera simultánea hasta que se depositan los iones de cobre restantes. En estas condiciones, se dice que el cátodo es despolarizado por los iones hidrógeno.

Considere el destino de algún ion metálico, como plomo(II), el cual comienza a depositarse en el punto *A* de la curva del potencial del cátodo. El plomo(II) se codepositaría justo antes de completarse el depósito del cobre y, por lo tanto, interferiría con la determinación del cobre. En cambio, un ion metálico, como el cobalto(II) que reacciona a un potencial de cátodo correspondiente al punto *C* de la curva, no interferiría, porque la despolarización causada por el gas hidrógeno que se forma evita que el cátodo alcance este potencial.

El codepósito del hidrógeno durante la electrólisis suele conducir a la formación de depósitos que no se adhieren adecuadamente. Estos por lo general son insatisfactorios para propósitos analíticos. Este problema puede resolverse al introducir otra especie química que es reducida a un potencial menos negativo que el del ion hidrógeno y que, por lo tanto, no afecta de manera negativa las propiedades físicas del depósito. Un **despolarizador** de cátodo de este tipo es el ion nitrato. También se utilizan comúnmente hidrazina e hidroxilamina.

Un **despolarizador** es una especie química que se reduce con facilidad (o que se oxida). Ayuda a mantener el potencial del electrodo de trabajo a un valor bajo y relativamente constante, y evita reacciones que ocurrirían bajo condiciones más reductoras u oxidantes.

Los métodos electrolíticos realizados sin control del potencial de electrodo, si bien están limitados por su falta de selectividad, tienen varias aplicaciones de importancia práctica. La **tabla 22.1** enlista los elementos comunes que se determinan frecuentemente por este procedimiento.

22C.2 Electrogravimetría de potencial controlado

En la siguiente discusión, suponemos que el electrodo de trabajo es un cátodo donde el analito se deposita como metal. Sin embargo, los principios pueden extenderse a un elec-

TABLA 22.1

Algunas aplicaciones de la electrogravimetría sin control del potencial

Analito	Pesado como	Cátodo	Ánodo	Condiciones
Ag^+	Ag	Pt	Pt	Disolución alcalina de CN^-
Br^-	AgBr (en el ánodo)	Pt	Ag	
Cd^{2+}	Cd	Cu en Pt	Pt	Disolución alcalina de CN^-
Cu^{2+}	Cu	Pt	Pt	Disolución de H_2SO_4/HNO_3
Mn^{2+}	MnO_2 (en el ánodo)	Pt	Plato de Pt	Disolución de HCOOH/HCOONa
Ni^{2+}	Ni	Cu en Pt	Pt	Disolución amoniacal
Pb^{2+}	PbO_2 (en el ánodo)	Pt	Pt	Disolución de HNO_3
Zn^{2+}	Zn	Cu en Pt	Pt	Disolución ácida de citrato

trodo de trabajo anódico donde se forman depósitos no metálicos. La determinación de Br^- para formar AgBr y de Mn^{2+} para formar MnO_2 son ejemplos de depósitos anódicos.

Instrumentación

Para separar especies químicas con potenciales de electrodo que difieren en solo unas décimas de volt, debemos utilizar un enfoque más complejo que el descrito anteriormente. De otra manera, la polarización por concentración en el cátodo provoca que el potencial del electrodo se vuelva tan negativo que el codepósito de otras especies químicas presentes iniciaría antes de completarse el depósito del analito (véase la figura 22.7). Un cambio negativo grande en el potencial del cátodo puede evitarse al emplear un sistema de tres electrodos como el mostrado en la **figura 22.8,** en lugar del sistema de dos electrodos de la figura 22.5.

El instrumento de potencial controlado que se muestra en la figura 22.8 está conformado por dos circuitos eléctricos que comparten un electrodo común: el electrodo de trabajo donde el analito es depositado. El circuito de electrólisis consiste en una fuente de

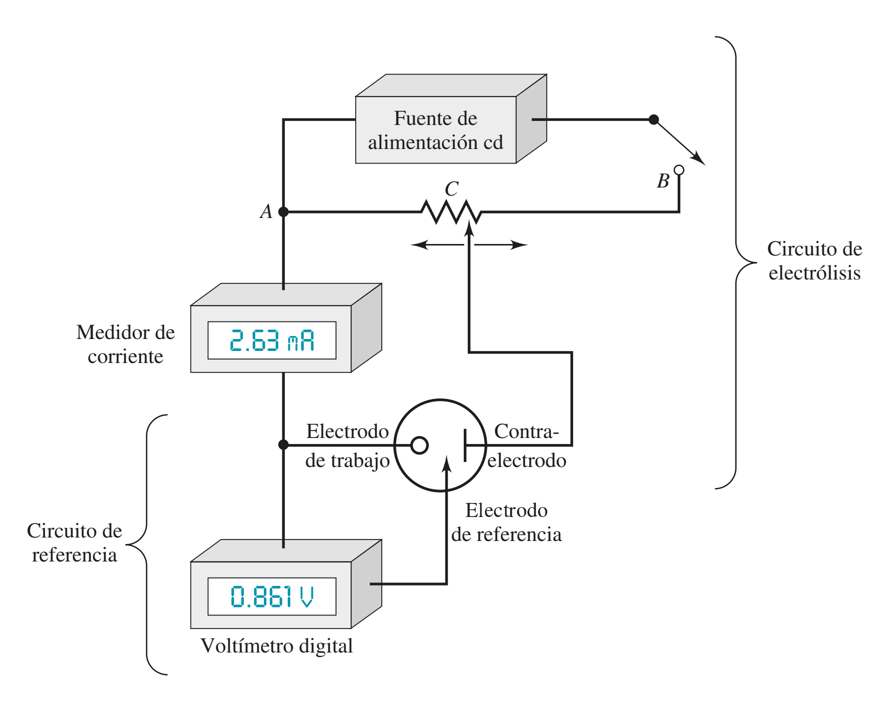


Figura 22.8 Aparato para electrólisis de potencial controlado. El voltímetro digital monitorea el potencial entre los electrodos de trabajo y el de referencia. El voltaje aplicado entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo es variado y se ajusta al contactar *C* en el potenciómetro para mantener el electrodo de trabajo (el cátodo en este ejemplo) a un potencial constante con respecto al electrodo de referencia. La corriente en el electrodo de referencia es esencialmente cero en todo momento. Los potenciostatos modernos son completamente automáticos y suelen ser controlados por computadoras. Los símbolos de los electrodos mostrados (—O Trabajo, → Referencia, —| Contra) son la notación aceptada actualmente.

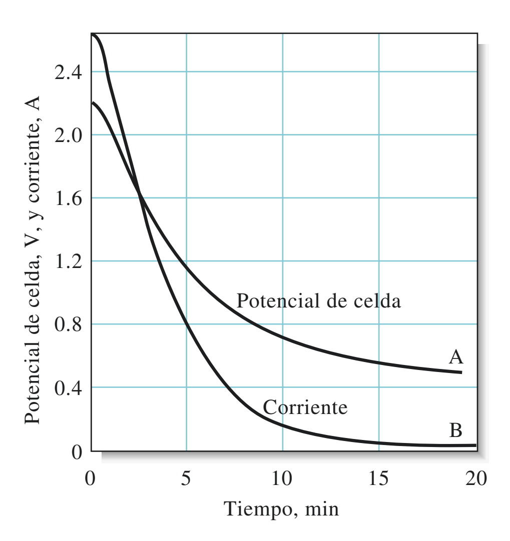


Figura 22.9 Cambios en el potencial de celda (A) y en la corriente (B) durante un depósito de cobre con potencial controlado. El cátodo se mantiene a −0.36 V (contra ECS) durante todo el experimento. (Datos obtenidos de J. J. Lingane, *Anal. Chem. Acta*, **1948**, *2*, 584, DOI: 10.1016/s0003-2670(01)93842-5.)

La corriente de electrólisis pasa entre el electrodo de trabajo y un **contraelectrodo**. Este último no tiene efecto sobre la reacción que ocurre en el electrodo de trabajo.

Un **potenciostato** mantiene el potencial del electrodo de trabajo a un valor relativamente constante con respecto al electrodo de referencia.

Desafío: ¿Esperaría que el Pb^{2+} interfiriera con la electrólisis mostrada en la figura 22.9? ¿Por qué?

cd, un potenciómetro (ACB, en el diagrama) que permite que el voltaje aplicado entre el electrodo de trabajo y un contraelectrodo sea variado continuamente, y un amperímetro o medidor de corriente. El circuito de control está conformado por un electrodo de referencia (normalmente un ECS), un voltímetro digital de alta resistencia y el electrodo de trabajo. La resistencia eléctrica del circuito de control es tan grande que el circuito de electrólisis suministra en esencia toda la corriente necesaria para la electrólisis. El circuito de control monitorea continuamente el voltaje entre el electrodo de trabajo y el de referencia, y los mantiene a un valor controlado.

Los cambios en la corriente y en el potencial de celda que ocurren en una típica electrólisis de potencial controlado están ilustrados en la **figura 22.9**. Observe que el potencial aplicado tiene que disminuir durante la electrólisis, lo cual es tedioso y consume tiempo cuando se realiza manualmente. Las electrólisis de potencial controlado modernas se realizan con instrumentos llamados **potenciostatos**, los cuales mantienen, de modo automático, el potencial del electrodo de trabajo a un valor controlado con respecto al electrodo de referencia.

Celdas de electrólisis

Las celdas de electrólisis son similares a aquella mostrada en la figura 22.6. Normalmente, se utilizan vasos de precipitados altos y disoluciones que son agitadas de modo mecánico para minimizar la polarización por concentración. El ánodo suele ponerse en rotación para que haga la función de un agitador mecánico.

El electrodo de trabajo es por lo general una rejilla metálica cilíndrica, como se muestra en la figura 22.6. Los electrodos suelen ser fabricados de platino, aunque también se utiliza en ocasiones cobre, latón y otros metales. Algunos metales, como el bismuto, zinc y galio, no pueden ser depositados directamente sobre el platino sin causar daño permanente al electrodo. Debido a esta incompatibilidad, se deposita un recubrimiento protector de cobre sobre el electrodo de platino antes de electrolizar estos metales.

Cátodo de mercurio

Un cátodo de mercurio, como el que se muestra en la **figura 22.10**, es especialmente útil para remover con facilidad elementos reducidos como un paso preliminar en un análisis. Por ejemplo, el cobre, níquel, cobalto, plata y cadmio son separados en este electrodo, de

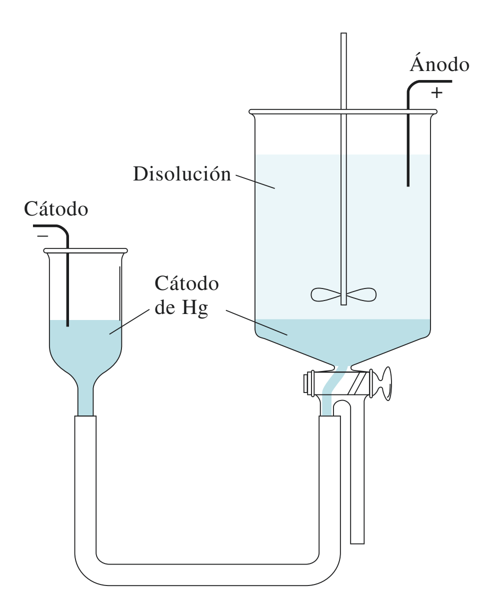


Figura 22.10 Cátodo de mercurio para la remoción electrolítica de iones metálicos contenidos en una disolución.

iones como aluminio, titanio, metales alcalinos, sulfatos y fosfatos. Los metales depositados se disuelven en mercurio con poca producción de hidrógeno debido al alto sobrevoltaje del hidrógeno en mercurio. Los metales disueltos en mercurio forman amalgamas que son importantes en varios tipos de voltametría (véase la sección 23B.1). Los metales depositados no son determinados normalmente después de la electrólisis, sino que solo son removidos de la disolución del analito.

Aplicaciones de la electrogravimetría de potencial controlado

La electrólisis de potencial controlado es una herramienta poderosa para separar y determinar especies químicas metálicas que tienen potenciales estándar que difieren por unas décimas de un volt. Por ejemplo, el cobre, bismuto, plomo, cadmio, zinc y estaño pueden determinarse en mezclas mediante el depósito sucesivo de los metales en un cátodo de platino de peso conocido. Los primeros tres elementos son depositados a partir de una disolución casi neutra que contiene al ion tartrato para formar un complejo con el estaño(IV) y evitar su depósito. El primero en ser reducido cuantitativamente, al mantener el potencial del cátodo a −0.2 V con respecto al ECS, es el cobre. Después de pesar el cátodo recubierto con cobre, éste se devuelve a la disolución y se remueve el bismuto a un potencial de −0.4 V. Luego, el plomo es depositado en forma cuantitativa al aumentar el potencial del cátodo a −0.6 V. Cuando se ha completado el depósito del plomo, la disolución se hace fuertemente amoniacal. En estas condiciones, el cadmio y zinc son depositados de modo sucesivo a −1.2 y −1.5 V. Por último, la disolución es acidificada para descomponer el complejo estaño/tartrato por la formación de ácido tartárico no disociado. Entonces el estaño es depositado a un potencial de cátodo de −0.65 V. En este punto debe utilizarse un cátodo nuevo porque el zinc se redisuelve bajo estas condiciones. Un procedimiento como este es particularmente atractivo para ser utilizado con potenciostatos controlados por computadora porque estos demandan poco tiempo del operador para realizar el análisis completo.

La **tabla 22.2** enlista algunas de las separaciones realizadas por medio de electrólisis de potencial controlado. Debido a la limitada sensibilidad y al tiempo que requiere el lavado, secado y pesado de los electrodos, varios métodos gravimétricos han sido reemplazados por los métodos coulombimétricos discutidos en la siguiente sección.

TABLA 22.2

Algunas aplicaciones de la electrólisis de potencial controlado*

Metal	Potencial vs. ECS	Electrolito	Otros elementos que pueden estar presentes
Ag	+0.10	Ácido acético/disolución amortiguadora de acetatos	Cu y metales pesados
Cu	−0.30	Tartrato + hidrazina + Cl^-	Bi, Sb, Pb, Sn, Ni, Cd, Zn
Bi	−0.40	Tartrato + hidrazina + Cl^-	Pb, Zn, Sb, Cd, Sn
Sb	−0.35	HCl + hidrazina a 70 °C	Pb, Sn
Sn	−0.60	HCl + hidroxilamina	Cd, Zn, Mn, Fe
Pb	−0.60	Tartrato + hidrazina	Cd, Sn, Ni, Zn, Mn, Al, Fe
Cd	−0.80	HCl + hidroxilamina	Zn
Ni	−1.10	Tartrato amoniacal + sulfito de sodio	Zn, Al, Fe

*Fuentes: H. Diehl, *Electrochemical Analysis with Graded Cathode Potential Control*, G. F. Smith Chemical Co., Columbus, OH, 1948; H. J. S. Sand, *Electrochemistry and Electrochemical Analysis*, Blackie and Sons, Ltd, Londres, vol. II, 1940; J. J. Lingane y S. L. Jones, *Anal. Chem.*, 1951, *23*, 1798, DOI: 10.1021/ac60060a023; J. J. Lingane, *Anal. Chem. Acta*, 1948, *2*, 584, DOI: 10.1016/s0003-2670(01)93842-5.

22D MÉTODOS COULOMBIMÉTRICOS

En los métodos coulombimétricos se mide la cantidad de carga eléctrica requerida para convertir cuantitativamente una muestra de un analito a un estado de oxidación distinto. Los métodos coulombimétricos y gravimétricos comparten la ventaja común de que la constante de proporcionalidad entre la cantidad medida y masa del analito se calcula a partir de constantes físicas conocidas con exactitud, lo cual elimina la necesidad de calibración con estándares químicos. En contraste con los métodos gravimétricos, los procedimientos coulombimétricos son generalmente rápidos y no requieren que el producto de una reacción electroquímica sea un sólido que sea posible pesar. Los métodos coulombimétricos son tan exactos como los procedimientos gravimétricos y volumétricos convencionales y, además, son fáciles de automatizar.[4]

22D.1 Determinación de la carga eléctrica

El coulomb (C) es la cantidad de carga eléctrica necesaria para producir 0.00111800 g de plata metálica a partir de iones plata. Un coulomb = 1 ampere × 1 s = 1 A s.

Al describir la corriente eléctrica, es común utilizar el símbolo I en mayúscula para una corriente estática o directa (cd). Una corriente variable o alterna (ca) recibe el símbolo i. De igual forma, los voltajes de cd y ca reciben los símbolos E y e, respectivamente.

La carga eléctrica es la base de las otras cantidades eléctricas: corriente, voltaje y potencia. La carga de un electrón (o de un protón) se define como 1.6022×10^{-19} coulombs (C). La definición de un ampere (A) de corriente es la velocidad de flujo de carga eléctrica igual a un coulomb por segundo. Por lo tanto, un coulomb puede ser considerado como la carga eléctrica transportada por una corriente constante de un ampere por un segundo. La carga Q que resulta de una corriente constante de I amperes operada durante t segundos es

$$Q = It \tag{22.6}$$

Para una corriente variable i, la carga está dada por la integral

$$Q = \int_0^t i\,dt \tag{22.7}$$

[4]Para información adicional acerca de los métodos de coulombimetría, véase J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Sección 14, pp. 14.118–14.133, Nueva York: McGraw-Hill, 1995; D. J. Curran, en *Laboratory Technique in Electroanalytical Chemistry*, 2a. ed., pp. 739–768, P. T. Kissinger y W. R. Heinemann, eds., Nueva York: Marcel Dekker, 1996; J. A. Plambeck, *Electroanalytical Chemistry*, cap. 12, Nueva York: Wiley, 1982.

El faraday (F) es la cantidad de carga eléctrica que corresponde a un mol o 6.022×10^{23} electrones. Debido a que cada electrón tiene una carga de 1.6022×10^{-19} C, el faraday equivale también a 96,485 C.

La ley de Faraday relaciona al número de moles del analito n_A con la carga Q

$$n_A = \frac{Q}{nF} \tag{22.8}$$

donde n es el número de moles de electrones en la semirreacción del analito. Como se muestra en el ejemplo 22.3, podemos utilizar estas definiciones para calcular la masa de una especie química que se formó en un electrodo por una corriente eléctrica de magnitud conocida.

Todas las constantes de las cantidades fundamentales están disponibles en el sitio web del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología, en http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html. El valor en el 2010 para el faraday fue 96485.3365 C mol^{-1}, con una incertidumbre estándar de 0.0021 C mol^{-1}. El valor para la carga del electrón es de $1.602176565 \times 10^{-19}$ C con una incertidumbre estándar de $0.000\,000\,035 \times 10^{-19}$ C. Se puede encontrar una descripción detallada del análisis que condujo a estos valores en la preimpresión: http://physics.nist.gov/cuu/Constants/Preprints/lsa2010.pdf.

EJEMPLO 22.3

Una corriente constante de 0.800 A se utiliza para depositar cobre en el cátodo y oxígeno en el ánodo de una celda electrolítica. Calcule el número de gramos de cada producto formado en 15.2 min, suponiendo que no ocurre otra reacción redox.

Solución

Las dos semirreacciones son

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$$

$$2H_2O \rightarrow 4e^- + O_2(g) + 4H^+$$

Por lo tanto, 1 mol de cobre es equivalente a 2 moles de electrones, y 1 mol de oxígeno corresponde a 4 moles de electrones.

Sustituyendo en la ecuación 22.6 obtenemos

$$Q = 0.800 \text{ A} \times 15.2 \text{ min} \times 60 \text{ s/min} = 729.6 \text{ A·s} = 729.6 \text{ C}$$

Podemos calcular el número de moles de Cu y O_2 a partir de la ecuación 22.8

$$n_{Cu} = \frac{729.6 \text{ C}}{2 \text{ mol e}^-/\text{mol Cu} \times 96{,}485 \text{ C/mol e}^-} = 3.781 \times 10^{-3} \text{ mol Cu}$$

$$n_{O_2} = \frac{729.6 \text{ C}}{4 \text{ mol e}^-/\text{mol } O_2 \times 96{,}485 \text{ C/mol e}^-} = 1.890 \times 10^{-3} \text{ mol } O_2$$

Las masas de Cu y O_2 están dadas por

$$\text{masa de Cu} = 3.781 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{63.55 \text{ g Cu}}{\text{mol}} = 0.240 \text{ g Cu}$$

$$\text{masa de } O_2 = 1.890 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{32.00 \text{ g } O_2}{\text{mol}} = 0.0605 \text{ g } O_2$$



Michael Faraday (1791–1867) fue uno de los químicos y físicos más importantes de su tiempo. Entre sus descubrimientos más destacados se encuentra la ley de Faraday de la electrólisis. Faraday, un hombre sencillo que carecía de complejidad matemática, fue un espléndido experimentalista y profesor, y un conferencista inspirador. La cantidad de carga que equivale a un mol de electrones recibe su nombre en su honor.

22D.2 Caracterización de los métodos coulombimétricos

Se han desarrollado dos métodos basados en la medición de la cantidad de carga: **coulombimetría (potenciostática) de potencial controlado** y **coulombimetría de corriente controlada**, también llamada **volumetría coulombimétrica**. Los métodos potenciostáticos se realizan prácticamente de la misma forma que los métodos gravimétricos de potencial

La coulombimetría de corriente constante es también llamada volumetría coulombimétrica.

controlado, manteniendo el potencial del electrodo de trabajo a un valor constante con respecto al electrodo de referencia durante toda la electrólisis. Sin embargo, en la coulombimetría de potencial controlado la corriente de electrólisis es registrada como una función del tiempo para producir una curva similar a la curva B en la figura 22.9. El análisis es entonces completado al integrar la curva corriente-tiempo (véase la ecuación 22.7) para obtener la carga y, a partir de la ley de Faraday, la cantidad del analito (véase la ecuación 22.8).

Los electrones son el reactivo en una valoración coulombimétrica.

Las valoraciones coulombimétricas son similares a otros métodos volumétricos en que los análisis están basados en medir con un reactivo estándar la capacidad combinada del analito. En el procedimiento coulombimétrico, el reactivo consiste en electrones y la disolución estándar es una corriente constante de magnitud conocida. Los electrones se agregan al analito (mediante la corriente directa) o indirectamente a algunas especies químicas que reaccionan de manera inmediata con el analito hasta que se alcanza un punto final. En este punto, la electrólisis es discontinua. La cantidad de analito se determina a partir de la magnitud de la corriente eléctrica y del tiempo necesarios para completar la valoración. La magnitud de la corriente, en amperes, es análoga a la concentración molar de la disolución estándar y el tiempo de medición es análogo al volumen medido en una volumetría convencional.

22D.3 Requisitos de la eficiencia de corriente

Un **equivalente de cambio químico** es el cambio producido por un mol de electrones. Por lo tanto, para las dos semirreacciones en el ejemplo 22.3, un equivalente de cambio químico produce ½ de mol de Cu o ¼ de mol de O_2.

Un requisito fundamental para todos los métodos coulombimétricos es una eficiencia de 100% de corriente, es decir, cada faraday de electricidad debe causar el cambio químico en el analito equivalente a un mol de electrones. Observe que 100% de eficiencia de corriente puede alcanzarse sin la participación directa del analito en la transferencia de electrones en un electrodo. Por ejemplo, el ion cloruro puede determinarse utilizando la coulombimetría potenciostática o mediante valoraciones coulombimétricas con ion plata en un ánodo de plata. El ion plata reacciona entonces con el cloruro para formar un precipitado o depósito de cloruro de plata. La cantidad de electricidad necesaria para completar la formación de cloruro de plata funciona como la variable analítica. En esta instancia se alcanza una eficiencia de 100% de corriente debido a que el número de moles de electrones es igual al número de moles del ion cloruro en la muestra, a pesar del hecho de que estos iones no reaccionan directamente en la superficie del electrodo.

22D.4 Coulombimetría de potencial controlado

En la coulombimetría de potencial controlado, el potencial del electrodo de trabajo es mantenido a un nivel constante, de tal manera que solo el analito es responsable de conducir la carga eléctrica a través de la interfase electrodo/disolución. La carga necesaria para convertir el analito a su producto de reacción se determina entonces al registrar e integrar la curva de corriente eléctrica contra el tiempo durante la electrólisis.

Instrumentación

La instrumentación para la coulombimetría potenciostática consiste en una celda de electrolisis, un potenciostato y un dispositivo para determinar la carga consumida por el analito.

Celdas. La **figura 22.11** ilustra dos tipos de celdas que son utilizadas para la coulombimetría potenciostática. La primera, figura 22.11*a*, consiste en un electrodo de trabajo de rejilla de platino, un alambre de platino como contraelectrodo y un electrodo calomelano como electrodo de referencia. El contraelectrodo está separado de la disolución del analito por un puente salino que generalmente contiene el mismo electrolito que la disolución analizada. El puente salino es necesario para evitar que los productos de la reacción formados en el contraelectrodo se difundan hacia la disolución del analito e interfieran con la medición. Por ejemplo, el gas hidrógeno es un producto común en un contraelectrodo catódico. A menos que el hidrógeno esté aislado físicamente de la disolución del analito por el puente,

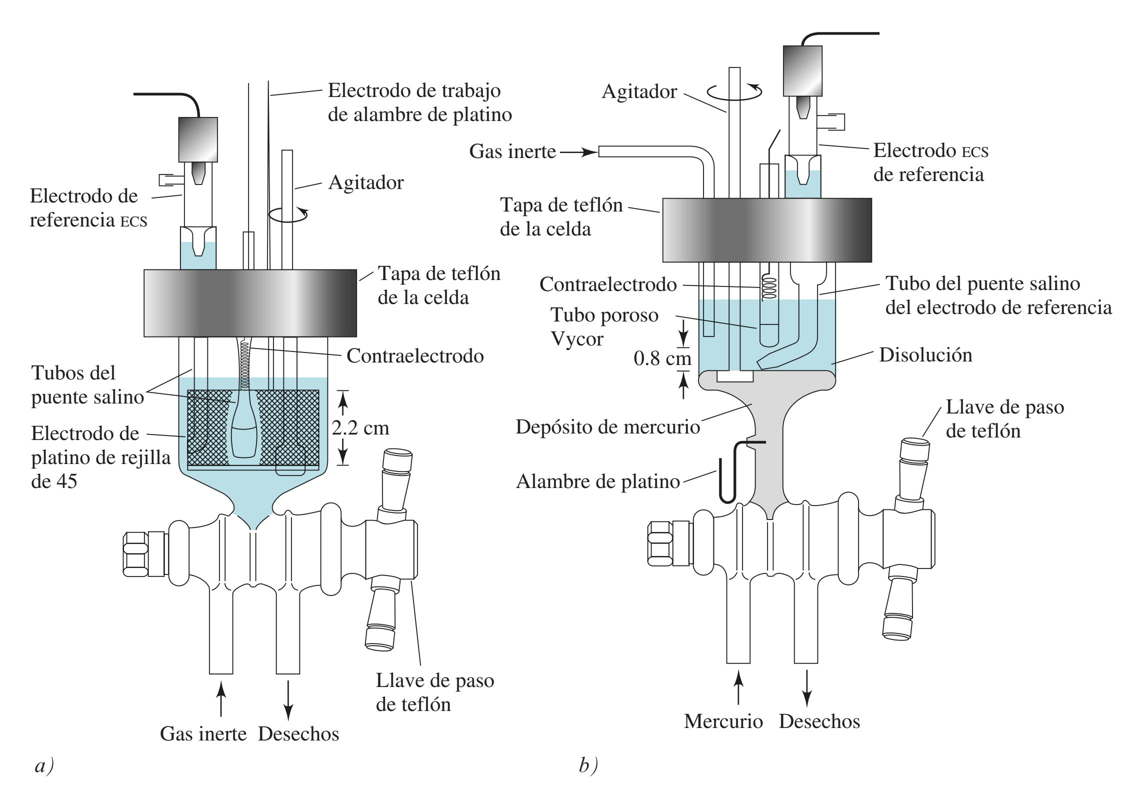


Figura 22.11 Celdas de electrólisis para coulombimetría potenciostática. Electrodo de trabajo: *a)* rejilla de platino, *b)* depósito de mercurio. (Reimpreso con autorización de J. E. Harrar y C. L. Pomernacki, *Anal. Chem.*, **1973**, *45*, 57, DOI: 10.1021/ac60323a003. Copyright 1973 American Chemical Society.)

reaccionará directamente con varios de los analitos que son determinados por oxidación en el ánodo de trabajo.

El segundo tipo de celda, mostrado en la figura 22.11*b*, es uno del tipo depósito de mercurio. Un cátodo de mercurio es particularmente útil para separar con facilidad los elementos reducidos como un paso preliminar en el análisis. Sin embargo, también se le ha encontrado un uso considerable para la determinación coulombimétrica de varios cationes metálicos que forman metales solubles en mercurio. En estas aplicaciones ocurre muy poca o ninguna producción de hidrógeno aun a altos potenciales aplicados debido al gran sobrevoltaje del hidrógeno en mercurio. Una celda coulombimétrica como la mostrada en la figura 22.11*b* también es útil para la determinación coulombimétrica de ciertos tipos de compuestos orgánicos.

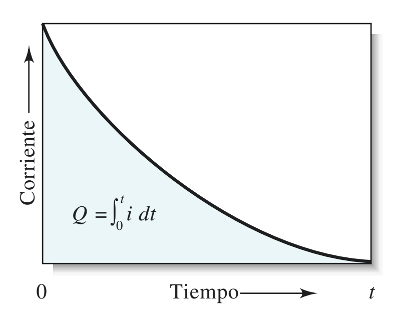


Figura 22.12 Para una corriente que varía con el tiempo, la cantidad de carga Q en un tiempo t es el área sombreada bajo la curva, la cual se obtiene al integrar la curva corriente-tiempo.

Potenciostatos y coulombímetros. Para una coulombimetría de potencial controlado, utilizamos un potenciostato similar al diseño mostrado en la figura 22.8. Sin embargo, generalmente el potenciostato está automatizado y equipado con una computadora o con un integrador de corriente electrónica que proporciona la carga, en coulombs, necesaria para completar la reacción, como se muestra en la **figura 22.12**.

EJEMPLO 22.4

El Fe(III) en una muestra de 0.8202 g fue determinado mediante reducción coulombimétrica a Fe(II) en un cátodo de platino. Calcule el porcentaje de $Fe_2(SO_4)_3$ (M = 399.88 g/mol) en la muestra si fueron necesarios 103.2775 C para la reducción.

(continúa)

Solución

Debido a que 1 mol de $Fe_2(SO_4)_3$ consume 2 moles de electrones, podemos escribir, a partir de la ecuación 22.8,

$$n_{Fe_2(SO_4)_3} = \frac{103.2775 \text{ C}}{2 \text{ mol e}^-/\text{mol Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 96{,}485 \text{ C/mol e}^-}$$

$$= 5.3520 \times 10^{-4} \text{ mol Fe}_2(\text{SO}_4)_3$$

$$\text{masa de Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 5.3520 \times 10^{-4} \text{ mol Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times \frac{399.88 \text{ g Fe}_2(\text{SO}_4)_3}{\text{mol Fe}_2(\text{SO}_4)_3}$$

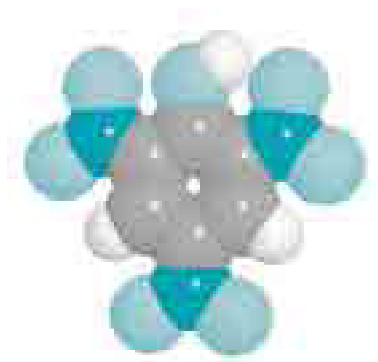
$$= 0.21401 \text{ g Fe}_2(\text{SO}_4)_3$$

$$\text{Porcentaje de Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \frac{0.21401 \text{ g Fe}_2(\text{SO}_4)_3}{0.8202 \text{ g de muestra}} \times 100\% = 26.09\%$$

Aplicaciones de la coulombimetría de potencial controlado

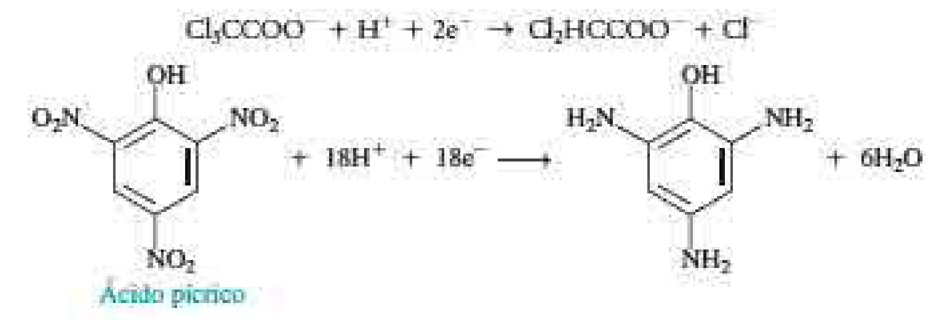
Los métodos coulombimétricos de potencial controlado han sido utilizados para determinar más de 55 elementos en compuestos inorgánicos.[5] Algunos métodos adicionales han sido descritos para el depósito de más de una docena de metales en un cátodo de mercurio. El método ha sido utilizado en el campo de la energía nuclear para la determinación, relativamente libre de interferencia, de uranio y plutonio.

La coulombimetría de potencial controlado ofrece también posibilidades para la determinación electrolítica (y síntesis) de compuestos orgánicos. Por ejemplo, los ácidos tricloroacético y pícrico son reducidos cuantitativamente en un cátodo de mercurio cuyo potencial es controlado de manera apropiada:

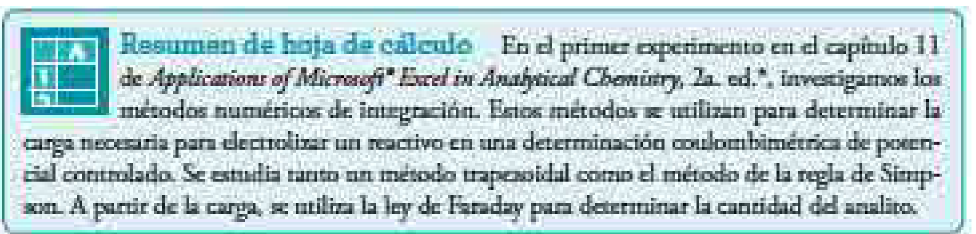


Modelo molecular del ácido pícrico. El ácido pícrico (2,4,6-trinitrofenol) es una sustancia similar del trinitrotolueno (TNT). Es un compuesto explosivo y tiene aplicaciones militares. El ácido pícrico también ha sido empleado como un colorante amarillo, como agente de tinción y como antiséptico.

$$Cl_3CCOO^- + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl_2HCCOO^- + Cl^-$$



Las mediciones coulombimétricas permiten la determinación de estos compuestos con un error relativo de algunas décimas de porcentaje.



Resumen de hoja de cálculo En el primer experimento en el capítulo 11 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, investigamos los métodos numéricos de integración. Estos métodos se utilizan para determinar la carga necesaria para electrolizar un reactivo en una determinación coulombimétrica de potencial controlado. Se estudia tanto un método trapezoidal como el método de la regla de Simpson. A partir de la carga, se utiliza la ley de Faraday para determinar la cantidad del analito.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

[5] Para un resumen de las aplicaciones, véase J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Sección 14, pp. 14.119–14.123, Nueva York: McGraw-Hill, 1995; A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2a. ed., Nueva York: Wiley, 2001, pp. 427–31.

22D.5 Valoración coulombimétrica[6]

Las valoraciones coulombimétricas se realizan con una fuente de corriente constante, algunas veces llamada **galvanostato**, la cual monitorea cambios en la corriente eléctrica en una celda y responde aumentando el potencial aplicado a la celda hasta que la corriente se restablece a su nivel original. Debido a los efectos de la polarización por concentración, puede mantenerse 100% de eficiencia de la corriente con respecto al analito con tan solo tener un gran exceso de un reactivo auxiliar que es oxidado o reducido en el electrodo para dar un producto que reacciona con el analito. Como ejemplo, considere la valoración coulombimétrica del hierro(II) en un ánodo de platino. Al inicio de la valoración, la reacción anódica primaria consume directamente Fe^{2+} y es

Los generadores de corriente constante son llamados en ocasiones **galvanostatos**.

❮ Los reactivos auxiliares son esenciales en las valoraciones coulombimétricas.

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$$

Sin embargo, conforme la concentración de hierro(II) disminuye, el requerimiento de una corriente constante resulta en un aumento en el potencial de celda aplicado. Debido a la polarización por concentración, este aumento en el potencial causa que el potencial del ánodo aumente al punto en el cual la descomposición del agua se vuelve un proceso competitivo:

$$2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$$

La cantidad de electricidad necesaria para completar la oxidación del hierro(II) entonces supera la demandada por la teoría, y la eficiencia de corriente es menor que 100%. Sin embargo, el descenso en la eficiencia de corriente se puede evitar al introducir, al principio, un exceso no medido de cerio(III), el cual es oxidado a un potencial menor que el del agua:

$$Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + e^-$$

Con la agitación, el cerio(IV) producido es transportado rápidamente desde la superficie del electrodo hacia la disolución mayor donde oxida una cantidad equivalente de hierro(II):

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

El efecto neto es una oxidación electroquímica del hierro(II) con 100% de eficiencia de corriente, aun cuando solo una fracción de dicha especie química es oxidada *directamente* en la superficie del electrodo.

Detección del punto final

Las valoraciones coulombimétricas, al igual que sus contrapartes volumétricas, requieren un mecanismo para determinar cuándo cuándo se ha completado la reacción entre el analito y el reactivo. Generalmente, los puntos finales descritos en los capítulos sobre los métodos volumétricos son también aplicables a las valoraciones coulombimétricas. Por lo tanto, en la valoración de hierro(II) descrita anteriormente se puede utilizar un indicador de oxidación/reducción, como la 1,10−fenantrolina. Como alternativa, el punto final puede ser determinado potenciométricamente. Los puntos finales potenciométricos o amperométricos (véase la sección 23C.4) son utilizados en titulantes de Karl Fischer.

[6]Para más detalles de esta técnica, véase D. J. Curran, en *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2a. ed., pp. 750–768, P. T. Kissinger y W. R. Heineman, eds., Nueva York: Marcel Dekker, 1996.

Algunas valoraciones coulombimétricas utilizan un punto final fotométrico (véase la sección 26A.4).

Instrumentación

Como muestra la **figura 22.13**, el equipo necesario para una valoración coulombimétrica incluye una fuente de corriente constante de uno a varios cientos de miliamperes, una celda de valoración, un interruptor, un temporizador y un dispositivo para monitorear la corriente. Al mover el interruptor hacia la posición 1, el temporizador y la corriente en la celda de valoración inician de manera simultánea. Cuando el interruptor se mueve hacia la posición 2, la electrólisis y el cronometraje son discontinuos. Sin embargo, con el interruptor en esta posición, la corriente continúa fluye desde la fuente y pasa a través de un resistor ficticio, R_F, que tiene más o menos la misma resistencia eléctrica que la celda. Este arreglo asegura la operación continua de la fuente, ayudando, por lo tanto, a mantener una corriente constante.

Fuentes de corriente. La fuente de corriente constante para una valoración coulombimétrica es un dispositivo electrónico capaz de mantener una corriente de 200 mA o más y que es constante en un intervalo de unas pocas centésimas de porcentaje. Este tipo de fuentes de corriente constante están disponibles en el mercado a través de varios fabricantes de instrumentos. El tiempo de electrólisis puede medirse de forma muy exacta con un temporizador digital o mediante un sistema de cronometraje basado en un ordenador.

Celdas para valoraciones coulombimétricas. La **figura 22.14** muestra una celda típica de valoración coulombimétrica que consiste en un electrodo de trabajo en el cual se produce el reactivo y de un contraelectrodo (o electrodo auxiliar) para completar el circuito. El electrodo de trabajo utilizado para generar reactantes in situ es llamado frecuentemente electrodo generador. Por lo general, es un rectángulo de platino, una espiral o alambre, o una malla cilíndrica con un área de superficie relativamente grande para minimizar los efectos de la polarización. El contraelectrodo está normalmente aislado del medio de reacción mediante un disco sinterizado u otro medio poroso para evitar la interferencia causada por los productos de reacción de este electrodo. Por ejemplo, en algunas ocasiones se produce hidrógeno en este electrodo. Debido a que el hidrógeno es un agente oxidante, puede ocurrir un error sistemático positivo, a menos de que el gas se produzca en un compartimento separado.

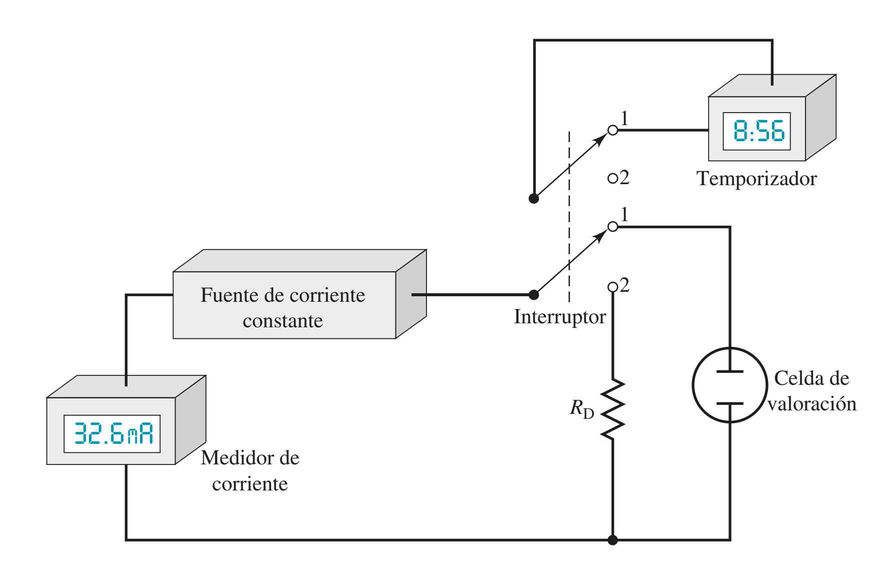


Figura 22.13 Diagrama conceptual de un aparato de valoración coulombimétrica. Los titulantes coulombimétricos comerciales son completamente electrónicos y, por lo general, son controlados a través de una computadora.

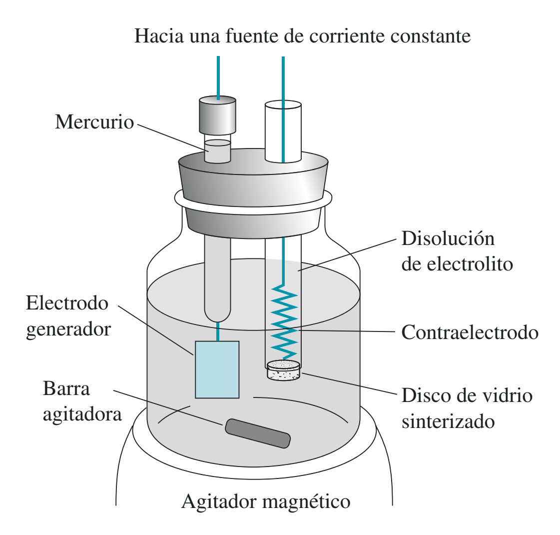


Figura 22.14 Una celda típica de valoración coulombimétrica.

Una alternativa al aislamiento del contraelectrodo es generar el reactivo de manera externa con un dispositivo similar al que se representa en la **figura 22.15**. La celda externa de generación está arreglada de tal manera que el electrolito continúa fluyendo, durante un periodo corto, después de que la corriente es apagada, permitiendo que el reactivo residual fluya hacia el vaso de valoración. Observe que el dispositivo de generación mostrado en la figura 22.15 proporciona ya sea iones hidrógeno o hidróxido, dependiendo del brazo que sea utilizado. Las celdas de generación externa también han sido utilizadas para la generación de otros reactivos, como el yodo.

Comparación entre las valoraciones coulombimétricas y las convencionales

Los diversos componentes del titulante en la figura 22.13 tienen sus equivalentes en los reactivos y aparatos necesarios para una valoración volumétrica. La fuente de corriente constante de magnitud conocida desempeña la misma función que la disolución estándar en un método volumétrico. El temporizador digital y el interruptor corresponden a la bureta y a la llave de paso, respectivamente. La electricidad pasa a través de la celda durante periodos relativamente largos al inicio de la valoración coulombimétrica, pero los intervalos de tiempo se reducen conforme se acerca a la equivalencia química. Observe que estos pasos son análogos a la operación de una bureta en una valoración convencional.

Una valoración coulombimétrica ofrece varias ventajas significativas sobre los procedimientos volumétricos convencionales. Las valoraciones coulombimétricas eliminan los

❮ Los métodos coulombimétricos son tan exactos y precisos como los métodos volumétricos comparables. Cuando no están limitados por la identificación del punto final, pueden ser incluso más exactos y precisos, en particular para cantidades pequeñas.

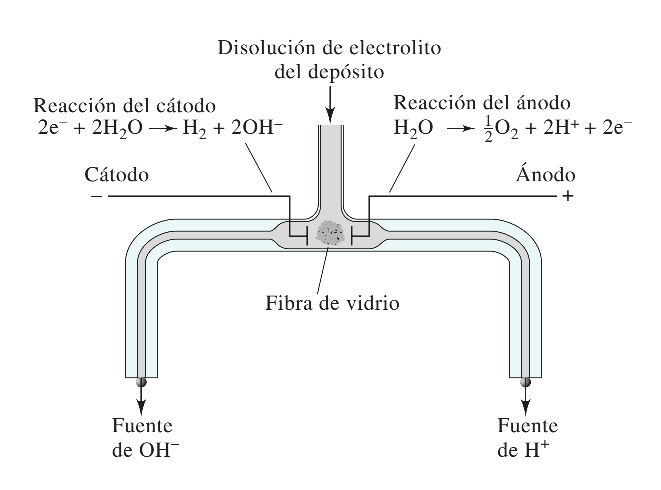


Figura 22.15 Celda para la generación coulombimétrica externa de ácido y base.

problemas asociados a la preparación, estandarización y almacenamiento de disoluciones estándar. Esta ventaja es en particular significativa con reactivos como el cloro, bromo y el ion titanio(III), los cuales son suficientemente inestables en disoluciones acuosas para limitar de modo estricto su valor como reactivos volumétricos. Sin embargo, su utilización en una determinación coulombimétrica es sencilla porque son consumidos tan pronto como son generados.

Los métodos coulombimétricos destacan también cuando pequeñas cantidades del analito tienen que ser valoradas, porque las pequeñas cantidades de reactivo son generadas con facilidad y exactitud si se adecúa la magnitud de la corriente. Con las valoraciones convencionales, no es conveniente, ni exacto, utilizar disoluciones muy diluidas ni volúmenes pequeños.

Una ventaja adicional del procedimiento coulombimétrico es que una sola fuente de corriente constante proporciona los reactivos para las valoraciones de precipitación, formación de complejos, neutralización u oxidación/reducción. Por último, las valoraciones coulombimétricas son más fáciles de automatizar puesto que es más simple controlar la corriente eléctrica que el flujo de un líquido.

Las mediciones corriente-tiempo requeridas para una valoración coulombimétrica son, de modo inherente, tan o más exactas que las mediciones comparables de volumen/concentración de un método volumétrico convencional, en particular en situaciones en las que solo se requieren pequeñas cantidades de reactivo. Cuando la exactitud de una valoración está limitada por la sensibilidad del punto final, los dos métodos de valoración tienen exactitudes comparables.

Aplicaciones de las valoraciones coulombimétricas

Las valoraciones coulombimétricas han sido desarrolladas para todos los tipos de reacciones volumétricas.[7] En esta sección describimos algunas aplicaciones seleccionadas.

Valoraciones de neutralización. Los iones hidróxido pueden ser generados en la superficie de un cátodo de platino sumergido en una disolución que contiene al analito ácido:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2(g)$$

El ánodo de platino debe estar aislado por un diafragma para eliminar un potencial de interferencia por parte de los iones hidrógeno producidos por oxidación anódica del agua. Como una alternativa conveniente, un alambre de plata puede ser sustituido por el ánodo de platino, siempre y cuando se agreguen iones cloruro o bromuro a la disolución del analito. La reacción del ánodo se vuelve

$$Ag(s) + Br^- \rightarrow AgBr(s) + e^-$$

El bromuro de plata no interfiere con la reacción de neutralización.

Las valoraciones coulombimétricas de ácidos son mucho menos susceptibles al error por carbonato encontrado en los métodos volumétricos (véase la sección 16A.3). El error puede evitarse si se remueve del disolvente el dióxido de carbono al hervirlo o al burbujear un gas inerte, como nitrógeno, a través de la disolución durante un periodo breve.

Los iones hidrógeno generados en la superficie de un ánodo de platino pueden ser utilizados para la valoración coulombimétrica de una base fuerte o débil:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

En este caso, el cátodo debe aislarse de la disolución del analito para evitar la interferencia del ion hidróxido.

---

[7] Para un resumen de las aplicaciones, véase J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Sección 14, pp. 14.127–14.133, Nueva York: McGraw-Hill, 1995.

TABLA 22.3

Resumen de las valoraciones coulombimétricas que involucran reacciones de neutralización, precipitación y formación de complejos

Especies químicas determinadas	Reacción en el electrodo generador	Reacción analítica secundaria
Ácidos	$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^- + H_2$	$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$
Bases	$H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + ½O_2 + 2e^-$	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$
Cl^-, Br^-, I^-	$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$	$Ag^+ + X^- \rightleftharpoons AgX(s)$
Mercaptanos (RSH)	$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$	$Ag^+ + RSH \rightleftharpoons AgSR(s) + H^+$
Cl^-, Br^-, I^-	$2Hg \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2e^-$	$Hg_2^{2+} + 2X^- \rightleftharpoons Hg_2X_2(s)$
Zn^{2+}	$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	$3Zn^{2+} + 2K^+ + Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2(s)$
Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}	Véase la ecuación 22.9	$HY^{3-} + Ca^{2+} \rightleftharpoons CaY^{2-} + H^+$, etcétera

Reacciones de precipitación y formación de complejos. Las valoraciones coulombimétricas con EDTA son realizadas mediante la reducción del quelato EDTA aminomercurio(II) en el cátodo:

$$HgNH_3Y^{2-} + NH_4^+ + 2e^- \rightarrow Hg(l) + 2NH_3 + HY^{3-} \qquad (22.9)$$

Debido a que el quelato de mercurio es más estable que los complejos correspondientes de calcio, zinc, plomo o cobre, la formación de complejos de estos iones ocurre sólo después de que el ligando ha sido liberado por el proceso del electrodo.

Como se ejemplifica en la **tabla 22.3**, varios tipos de agentes precipitantes pueden ser generados coulombimétricamente. El más usado ampliamente es el ion plata, el cual es generado en un ánodo de plata, como se discute en el artículo 22.2.

Valoraciones de oxidación/reducción. Las valoraciones coulombimétricas han sido desarrolladas para muchas, mas no para todas, las valoraciones redox. La **tabla 22.4** revela que la variedad de reactivos redox puede ser generada coulombimétricamente. Por ejemplo, la generación coulombimétrica de bromo constituye las bases para un gran número

ARTÍCULO 22.2

Valoración coulombimétrica de cloruro en fluidos biológicos

El método de referencia aceptado para determinar cloruro en suero sanguíneo, plasma, orina, sudor y otros fluidos corporales es el procedimiento de valoración coulombimétrica.[8] En esta técnica se generan iones plata de manera coulombimétrica. Estos iones reaccionan entonces con los iones cloruro para formar cloruro de plata insoluble. El punto final es detectado por lo general mediante amperometría (véase la sección 23C.4) cuando ocurre un aumento repentino en la corriente eléctrica por la generación de un ligero exceso de Ag^+. En principio, la cantidad absoluta de Ag^+ necesaria para reaccionar cuantitativamente con Cl^- puede obtenerse a partir de la ley de Faraday. En la práctica, se utiliza una calibración. Al inicio se mide el tiempo t_e necesario para valorar una disolución estándar de cloruro que contiene un número conocido de moles de cloruro, $(n_{Cl^-})_e$, utilizando una corriente constante I. A continuación, se utiliza la misma corriente constante en la valoración de la disolución desconocida y se mide el tiempo t_d. El número de moles de cloruro en la disolución desconocida,$(n_{Cl^-})_d$, se obtiene de la siguiente manera:

$$(n_{Cl^-})_d = \frac{t_u}{t_s} \times (n_{Cl^-})_e$$

(continúa)

Desafío: Derive la ecuación mostrada en el artículo 22.2 para determinar el número de moles del ion cloruro en la disolución desconocida. Comience con la ley de Faraday.

[8] L. A Kaplan y A. J. Pesce, *Clinical Chemistry: Theory, Analysis, and Correlation*, Sn. Luis: Mosby, 1984, p. 1060.



Figura 22A.2 Un clorímetro comercial digital para medir el cloruro. Este titulante coulombimétrico se utiliza para determinar la concentración del ion cloruro en muestras clínicas, en los alimentos y en las muestras ambientales. El punto final se determina mediante un par de electrones que miden la conductividad de la disolución. (Cortesía de Wescor, GMBH, Berlín).

Si los volúmenes de la disolución estándar y de la disolución desconocida son los mismos, las concentraciones pueden sustituirse por el número de moles en la ecuación anterior. En la figura 22A.2 se muestra un titulante coulombimétrico llamado clorímetro.

Otros métodos populares para la determinación de cloruro son los electrodos selectivos de iones (véase la sección 21D), las valoraciones fotométricas (véase la sección 26A.4) y la espectrometría de masas de dilución de isótopo.

de métodos coulombimétricos. También son de interés los reactivos como la plata(II), el manganeso(III) y el complejo de cloruro de cobre(I), los cuales son muy inestables para ser utilizados en un análisis volumétrico convencional.

TABLA 22.4

Resumen de las valoraciones coulombimétricas que involucran reacciones de oxidación/reducción

Reactivo	Reacción del electrodo generador	Sustancia determinada
Br_2	$2Br^- \rightleftharpoons Br_2 + 2e^-$	As(III), Sb(III), U(IV), Ti(I), I^-, SCN^-, NH_3, N_2H_4, NH_2OH, fenol, anilina, gas mostaza, mercaptanos, 8-hidroxiquinolina, oleínas
Cl_2	$2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2e^-$	As(III), I^-, estireno, ácidos grasos
I_2	$2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e^-$	As(III), Sb(III), $S_2O_3^{2-}$, H_2S, ácido ascórbico
Ce^{4+}	$Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+} + e^-$	Fe(II), Ti(III), U(IV), As(III), I^-, $Fe(CN)_6^{4-}$
Mn^{3+}	$Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{3+} + e^-$	$H_2C_2O_4$, Fe(II), As(III)
Ag^{2+}	$Ag^+ \rightleftharpoons Ag^{2+} + e^-$	Ce(III), V(IV), $H_2C_2O_4$, As(III)
Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	Cr(VI), Mn(VII), V(V), Ce(IV)
Ti^{3+}	$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	Fe(III), V(V), Ce(IV), U(VI)
$CuCl_3^{2-}$	$Cu^{2+} + 3Cl^- + e^- \rightleftharpoons CuCl_3^{2-}$	V(V), Cr(VI), IO_3^-
U^{4+}	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	Cr(VI), Ce(IV)

Valoraciones coulombimétricas automáticas

Varios fabricantes de instrumentos ofrecen titulantes coulombimétricos automáticos, la mayoría de los cuales emplea un punto final potenciométrico. Algunos de estos instrumentos son multipropósito y pueden ser utilizados para la determinación de una variedad de especies químicas. Otros son designados para un único tipo de análisis. Ejemplos de los últimos son los titulantes de cloruro en los cuales el ion plata es generado coulombimétricamente; sensores de dióxido de azufre en los cuales el bromo generado anódicamente oxida al analito a iones sulfato; sensores de dióxido de carbono en los cuales el gas, absorbido en monoetanolamina, es titulado con una base generada por un método coulombimétrico, y titulantes de agua en los cuales el reactivo de Karl Fischer (véase la sección 20C.5) es generado electrolíticamente.



Resumen de hoja de cálculo En el segundo experimento del capítulo 11 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, se desarrolla una hoja de cálculo para graficar una curva de valoración coulombimétrica. El punto final se localiza mediante los métodos de la primera y segunda derivadas.

TAREA EN LÍNEA

Visite **www.cengage.com/chemistry/skoog/fac9*** y seleccione el capítulo 22. Haga clic en el vínculo a *Bioanalytical systems* (Sistemas bioanalíticos). Investigue los instrumentos electroquímicos que fabrica esta compañía. En particular, determine si esta compañía fabrica una celda para electrólisis en masa. Si lo hace, describa la celda y enliste sus características y especificaciones. Utilice un navegador web para buscar compañías que fabriquen coulombímetros. Compare las características de dos instrumentos de dos compañías distintas.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

22.1 Distinga en forma concisa entre
- **a)* polarización por concentración y polarización cinética.
- *b)* un coulomb y un ampere.
- **c)* difusión y migración.
- *d)* un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia.
- **e)* el circuito de electrólisis y el circuito de control para métodos de potencial controlado.

22.2 Defina de manera breve
- **a)* potencial óhmico.
- *b)* sobrevoltaje.
- **c)* electrólisis de potencial controlado.
- *d)* valoración coulombimétrica.
- **e)* eficiencia de corriente.
- *f)* galvanostato.

***22.3** Describa tres mecanismos responsables para el transporte de especies químicas disueltas desde una superficie de un electrodo y hacia ella.

22.4 ¿Cómo afecta una corriente eléctrica el potencial de una celda electroquímica?

***22.5** ¿Qué variables experimentales afectan la polarización por concentración en una celda electroquímica?

22.6 ¿En qué se parecen la polarización por concentración y la polarización cinética? ¿En qué difieren?

***22.7** Describa las condiciones que favorecen la polarización cinética en una celda electroquímica.

22.8 ¿Qué es un electrolito de soporte y cuál es su función en la electroquímica?

***22.9** ¿En qué difieren los métodos electrogravimétricos y coulombimétricos de los métodos potenciométricos? Tome en cuenta en su respuesta las corrientes, voltajes e instrumentación.

22.10 ¿Cuál es el objetivo de efectuar una despolarización?

***22.11** ¿Por qué el electrodo de trabajo se encuentra generalmente aislado de un contraelectrodo en un análisis coulombimétrico de potencial controlado?

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

22.12 ¿Por qué se requiere siempre un reactivo auxiliar en una valoración coulombimétrica?

22.13 Determine el número de iones que experimentan transferencia de electrones en la superficie de un electrodo durante cada segundo que una celda electroquímica es operada a 0.0175 A a una eficiencia de corriente de 100% y los iones participantes son
a) univalentes.
**b)* divalentes.
c) trivalentes.

22.14 Calcule el potencial teórico a 25 °C necesario para iniciar el depósito de
**a)* cobre a partir de una disolución de Cu^{2+} 0.250 M y amortiguada a pH 3.00. Se produce oxígeno en el ánodo a 1.00 atm.
b) estaño a partir de una disolución de Sn^{2+} 0.220 M y amortiguada a pH 4.00. Se produce oxígeno en el ánodo a 770 torr.
**c)* bromuro de plata en un ánodo de plata a partir de una disolución de Br^- 0.0964 M amortiguada a pH 3.70. Se produce hidrógeno en el cátodo a 765 torr.
d) Tl_2O_3 a partir de una disolución de Tl^+ 5.00×10^{-3} M y amortiguada a pH 7.50. La disolución también contiene Cu^{2+} 0.010 M, el cual actúa como despolarizador del cátodo para el proceso

$$Tl_2O_3 + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 2Tl^+ + 6OH^- \qquad E^0 = 0.020 \text{ V}$$

***22.15** Calcule el potencial inicial necesario para una corriente de 0.065 A en la celda

$$Co|Co^{2+}(5.90 \times 10^{-3} \text{ M})||Zn^{2+}(2.95 \times 10^{-3} \text{ M})|Zn$$

si esta celda tiene una resistencia de 4.50 Ω.

22.16 La celda

$$Sn|Sn^{2+}(7.83 \times 10^{-4} \text{ M})||Cd^{2+}(6.59 \times 10^{-2} \text{ M})|Cd$$

tiene una resistencia de 4.95 Ω. Calcule el potencial inicial necesario para una corriente de 0.062 A en esta celda.

***22.17** Se desea depositar cobre a partir de una disolución de Cu(II) 0.250 M y amortiguada a pH 4.00. Se produce oxígeno en el ánodo a una presión parcial de 730 torr. La celda tiene una resistencia de 3.60 Ω y la temperatura es 20 ºC. Calcule
a) el potencial teórico necesario para iniciar el depósito de cobre a partir de esta disolución.
b) la caída de *IR* asociada con una corriente de 0.15 A en esta celda.
c) el potencial inicial, dado que el sobrevoltaje del oxígeno es 0.50 V en estas condiciones.
d) el potencial de celda cuando $[Cu^{2+}]$ es 7.00×10^{-6}, suponiendo que la caída de *IR* y el sobrevoltaje del O_2 permanecen sin cambios.

22.18 Desea depositarse níquel en un cátodo de platino (área = 120 cm^2) a partir de una disolución de Ni^{2+} 0.150 M y amortiguada a pH 2.00. Se produce oxígeno a una presión parcial de 1.00 atm en un ánodo de platino con un área de 80 cm^2. La celda tiene una resistencia de 3.55 Ω y una temperatura de 25 ºC. Calcule
a) el potencial termodinámico necesario para iniciar el depósito de níquel.
b) la caída de *IR* para una corriente de 1.00 A.
c) la densidad de corriente en el ánodo y el cátodo.
d) el potencial aplicado al inicio, dado que el sobrevoltaje del oxígeno sobre el platino es de aproximadamente 0.52 V bajo estas condiciones.
e) el potencial aplicado cuando la concentración de níquel ha disminuido a 1.00×10^{-4} M (suponga que todas las variables distintas del $[Ni^{2+}]$ permanecen constantes).

***22.19** Para una disolución de Co^{2+} 0.200 M y Cd^{2+} 0.650 M, calcule
a) la concentración de Co^{2+} en la disolución cuando el primer cadmio comienza a depositarse.
b) el potencial necesario del cátodo para disminuir la concentración a 1.00×10^{-5} M.
c) de acuerdo con los incisos *a)* y *b)*, ¿puede el Co^{2+} separarse cuantitativamente del Cd^{2+}?

22.20 Una disolución de BiO^+ 0.0450 M y Co^{2+} 0.0350 M tiene un pH de 2.50.
a) ¿Cuál es la concentración del catión más fácil de reducir al inicio del depósito del que es más difícil reducir?
b) ¿Cuál es el potencial del cátodo cuando la concentración de la especie química más fácil de reducir es 1.00×10^{-6} M?
c) ¿Podemos lograr una separación cuantitativa basada en sus resultados obtenidos en los incisos *a)* y *b)*?

***22.21** El análisis electrogravimétrico con control del potencial del cátodo es propuesto como un mecanismo para separar Bi^{3+} y Sn^{2+} en una disolución con una concentración de 0.250 M de cada ion y amortiguada a pH 1.95.
a) Calcule el potencial teórico del cátodo al inicio del depósito del ion que se reduce con mayor facilidad.
b) Calcule la concentración residual de la especie química que se reduce con mayor facilidad al inicio del depósito de la especie química que se reduce con menor facilidad.
c) Sugiera un intervalo (vs. CRM), si este existe, entre el cual el potencial del cátodo deba mantenerse. Considere una concentración residual menor que 10^{-6} M como constitutiva de una remoción cuantitativa.

22.22 Una disolución tiene una concentración 0.200 M de dos cationes, A y B, que se pueden reducir. La remoción de la especie química más fácil de reducir (A) es

considerada como completa cuando [A] ha sido disminuida a 1.00×10^{-5} M. ¿Cuál es la diferencia mínima en los potenciales de electrodo estándar que permitirá el aislamiento de A sin interferencia de B cuando

A es	B es
*a) univalente	univalente
b) divalente	univalente
*c) trivalente	univalente
d) univalente	divalente
*e) divalente	divalente
f) trivalente	divalente
*g) univalente	trivalente
h) divalente	trivalente
*i) trivalente	trivalente

***22.23** Calcule el tiempo necesario para que una corriente constante de 0.8510 A deposite 0.250 g de Co(II) en forma de

a) cobalto elemental en la superficie de un cátodo.
b) Co_3O_4 en un ánodo.

Suponga una eficiencia de corriente de 100% para ambos gases.

22.24 Calcule el tiempo necesario para que una corriente constante de 1.00 A deposite 0.450 de

a) Tl(III) como elemento en un cátodo.
b) Tl(I) como Tl_2O_3 en un ánodo.
c) Tl(I) como elemento en un cátodo.

***22.25** Una muestra de 0.1330 g de un ácido orgánico purificado fue neutralizada por el ion dióxido producido en 5 min y 24 s por una corriente constante de 300 mA. Calcule la masa equivalente del ácido en gramos.

22.26 La concentración de CN^- 10.0 mL de una disolución para generar una capa metálica fue determinada por valoración con el ion hidrógeno generado eléctricamente hasta el punto final del anaranjado de metilo. Un cambio de color apareció después de 4 min 11 s con una corriente de 55.6 mA. Calcule el número de gramos de NaCN por litro de disolución. Calcule también el número de ppm de NaCN en la disolución.

***22.27** Un exceso de $HgNH_3Y^{2-}$ fue introducido en 25.00 mL de agua de un pozo. Exprese la dureza del agua en términos de ppm de $CaCO_3$ si el EDTA necesario para la valoración fue generado en un cátodo de mercurio (ecuación 22.9) en 3.52 min por una corriente constante de 39.4 mA. Suponga una eficiencia de corriente de 100%.

22.28 El I_2 generado electrolíticamente fue utilizado para determinar la cantidad de H_2S en 100.0 mL de agua salobre. Después de la adición de un exceso de KI, una valoración a corriente constante de 46.3 mA necesitó de 11.05 min. La reacción fue

$$H_2S + I_2 \rightarrow S(s) + 2H^+ + 2I^-$$

Exprese los resultados del análisis en términos de ppm de H_2S.

***22.29** El nitrobenceno contenido en 300 mg de una mezcla orgánica fue reducido a fenilhidroxilamina a un potencial constante de −0.96 V (vs. ECS) aplicado a un cátodo de mercurio:

$$C_6H_5NO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow C_6H_5NHOH + H_2O$$

La muestra fue disuelta en 100 mL de metanol. Después de 30 min de electrólisis, la reacción fue considerada como completa. Un coulombímetro electrónico en serie con la celda indicó que la reducción necesitó 33.47 C. Calcule el porcentaje de $C_6H_5NO_2$ en la muestra.

22.30 El contenido de fenol del agua que fluye desde un horno de coque fue determinado mediante un análisis coulombimétrico. Una muestra de 100 mL fue acidificada ligeramente y se introdujo un exceso de KBr. Para producir Br_2 para la reacción

$$C_6H_5OH + 3Br_2 \rightarrow BrC_5H_5OH(s) + 2HBr$$

se requirió una corriente estable de 0.0503 A durante 6 min y 22 s. Exprese los resultados de este análisis en términos de partes de C_6H_5OH por partes por millón de agua. (Suponga que la densidad del agua es de 1.00 g/mL.)

22.31 A un potencial de −1.0 V (vs. ECS), el CCl_4 en metanol es reducido a $CHCl_3$ en un cátodo de mercurio:

$$2CCl_4 + 2H^+ + 2e^- + 2Hg(l) \rightarrow 2CHCl_3 + Hg_2Cl_2(s)$$

A −1.80 V, el $CHCl_3$ reacciona para producir CH_4:

$$2CHCl_3 + 6H^+ + 6e^- + 6Hg(l) \rightarrow 2CH_4 + 3Hg_2Cl_2(s)$$

Varias muestras distintas de 0.750 g que contienen CCl_4, $CHCl_3$ y especies químicas orgánicas inertes fueron disueltas en metanol y electrolizadas a −1.0 V hasta que la corriente se aproximó a cero. Un coulombímetro indicó la carga necesaria para completar la reacción como lo representa la columna de en medio de la tabla inferior. El potencial del cátodo fue ajustado a −1.8 V. La carga adicional incluida en la última columna de la tabla fue requerida a este potencial.

Núm. de la muestra	Carga requerida a −1.0 V, C	Carga requerida a −1.8 V, C
1	11.63	68.60
2	21.52	85.33
3	6.22	45.98
4	12.92	55.31

Calcule el porcentaje de CCl_4 y $CHCl_3$ en cada mezcla.

22.32 Una mezcla que contiene únicamente $CHCl_3$ y CH_2Cl_2 fue dividida en cinco partes para obtener muestras réplica para determinaciones. Cada muestra fue disuelta en metanol y electrolizada en una celda que contenía un cátodo de mercurio. El potencial del cátodo se mantuvo constante a −1.80 V (vs. ECS). Ambos compuestos fueron reducidos a CH_4 (véase el problema 22.31 para la reacción). Calcule el valor

medio de los porcentajes de $CHCl_3$ y CH_2Cl_2 en la mezcla. Determine las desviaciones estándar y las desviaciones estándar relativas.

Muestra	Masa de la muestra, g	Carga requerida, C
1	0.1309	306.72
2	0.1522	356.64
3	0.1001	234.54
4	0.0755	176.91
5	0.0922	216.05

22.33 Elabore una curva de valoración coulombimétrica de 100.0 mL de una disolución de H_2SO_4 1 M que contiene Fe(II) valorada con el Ce(IV) generado a partir de Ce(III) 0.075 M. La valoración se sigue mediante potenciometría. La cantidad inicial de Fe(II) presente es 0.05182 mmol. Se utilizó una corriente constante de 20.0 mA. Encuentre el tiempo correspondiente al punto de equivalencia. Después, para alrededor de diez valores de tiempo previo al punto de equivalencia, utilice la estequiometría de la reacción para calcular la cantidad de Fe^{3+} producido y la cantidad de F^{2+} restante. Utilice la ecuación de Nernst para encontrar el potencial del sistema. Encuentre el potencial del punto de equivalencia en la forma normal de una valoración redox. Para alrededor de diez tiempos posteriores al punto de equivalencia, calcule la cantidad de Ce^{4+} producido por la electrólisis y la cantidad de Ce^{3+} restante. Grafique la curva del potencial del sistema vs. el tiempo de la electrólisis.

***22.34** Trazas de anilina, $C_6H_5NH_2$, en agua potable pueden ser determinadas mediante la reacción con un exceso de Br_2 generado electrolíticamente:

$$3Br_2 + C_6H_5NH_2 \rightleftharpoons C_6H_2Br_3NH_2 + 3H^+ + 3Br^-$$

anilina

La polaridad del electrodo de trabajo es entonces invertida y el exceso de Br_2 se determina por medio de una valoración coulombimétrica que involucra la generación de Cu(I):

$$Br_2 + 2Cu^+ \rightarrow 2Br^- + 2Cu^{2+}$$

Cantidades adecuadas de KBr y $CuSO_4$ fueron agregadas a 25.0 mL de una muestra que contenía anilina. Calcule el número de microgramos de $C_6H_5NH_2$ en la muestra a partir de los siguientes datos:

El electrodo de trabajo funciona como	Tiempo de generación con corriente constante de 1.51 mA, min
Ánodo	3.76
Cátodo	0.270

***22.35** La quinona puede ser reducida a hidroquinona con un exceso de Sn(II) generado electrolíticamente:

$$C_6H_4O_2 + Sn^{2+} + 2H^+ \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2 + Sn^{4+}$$

quinona hidroquinona

La polaridad del electrodo de trabajo es entonces invertida y el exceso de Sn(II) es oxidado con el Br_2 generado por una valoración coulombimétrica:

$$Sn^{2+} + Br_2 \rightarrow Sn^{4+} + 2Br^-$$

Cantidades apropiadas de $SnCl_4$ y KBr fueron agregadas a una muestra de 50.00 mL. Calcule la masa de $C_6H_4O_2$ en la muestra a partir de los siguientes datos:

El electrodo de trabajo funciona como	Tiempo de generación con corriente constante de 1.51 mA, min
Cátodo	8.34
Ánodo	0.691

22.36 **Desafío:** El ion sulfuro (S^{2-}) se forma en aguas residuales mediante la acción de bacterias anaeróbicas sobre la materia orgánica. El sulfuro puede ser fácilmente protonado para producir H_2S, que es volátil y tóxico. Además de su toxicidad y olor nocivo, el sulfuro y el H_2S causan problemas de corrosión porque pueden ser fácilmente convertidos a ácido sulfúrico cuando las condiciones se vuelven aeróbicas. Un método común para determinar sulfuro es mediante la valoración coulombimétrica con la generación del ion plata. En el electrodo generador, la reacción es $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$. La reacción de valoración es $S^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2S(s)$.

a) Se utilizó un medidor digital de cloruro para determinar la masa de sulfuro en una muestra de aguas residuales. El medidor de cloruro registra una lectura en ng de Cl^-. En las determinaciones de cloruro, se utiliza la misma reacción generadora, pero la reacción de valoración es $Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl(s)$. Derive una ecuación que relacione la cantidad deseada, en ng de S^{2-}, con la lectura del medidor de cloruro en ng de Cl^-.

b) Un estándar particular de aguas residuales registró una lectura de 1689.6 ng de Cl^-. ¿Cuál es la carga total en coulombs requerida para generar el Ag^+ necesario para precipitar el sulfuro en este estándar?

c) Los siguientes resultados se obtuvieron de muestras de 20.00 mL que contienen cantidades conocidas de sulfuro (D. T. Pierce, M. S. Applebee, C. Lacher, y J. Bessie, *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, *32*, 1734, DOI: 10.1021/es970924v). Cada estándar

fue analizado por triplicado y la masa del cloruro, registrada. Convierta cada resultado de cloruro en ng de S^{2-}.

Masa conocida S^{2-}, ng	**Masa determinada de Cl^-, ng**		
6365	10447.0	10918.1	10654.9
4773	8416.9	8366.0	8416.9
3580	6528.3	6320.4	6638.9
1989	3779.4	3763.9	3936.4
796	1682.9	1713.9	1669.7
699	1127.9	1180.9	1174.3
466	705.5	736.4	707.7
373	506.4	521.9	508.6
233	278.6	278.6	247.7
0	−22.1	−19.9	−17.7

d) Determine la masa promedio de S^{2-} en ng, la desviación estándar y DER para cada estándar.

e) Prepare una gráfica del porcentaje de masa de S^{2-} determinada (ng) contra la masa real (ng). Calcule la pendiente, ordenada al origen, el error estándar y el valor de R^2. Discuta el ajuste de los datos en un modelo lineal.

f) Determine el límite de detección (LD) en ng y en ppm utilizando un factor *k* de 2 (véase la ecuación 8.22).

g) Una muestra de agua residual de contenido desconocido registró una lectura promedio de 893.2 ng de Cl^-. ¿Cuál es la masa en ng de sulfuro? Si se introduce una muestra de 20.00 mL de agua residual en un recipiente de valoración, ¿cuál es la concentración de S^{2-} en ppm?

CAPÍTULO 23 Voltametría



Cortesía de Bioanalytical Systems, Inc.

El envenenamiento por plomo en los niños puede provocarles anorexia, vómito, convulsiones y daño cerebral permanente. El plomo puede entrar al agua potable al lixiviarse desde la soldadura que se utiliza para unir las tuberías de cobre. La voltametría de redisolución o extracción anódica, descrita en este capítulo, es uno de los métodos analíticos más sensibles para la determinación de metales pesados como el plomo. En la fotografía se muestra una celda de tres electrodos utilizada en la voltametría de redisolución o extracción anódica. El electrodo de trabajo es un electrodo de carbono vitrificado en el que se ha depositado una delgada película de mercurio. Mediante un paso de electrólisis se deposita el plomo en la película de mercurio como amalgama. Después del paso de electrólisis, el potencial es escaneado anódicamente hacia valores positivos para oxidar (extraer) el metal de la película. Se pueden detectar niveles de concentraciones muy bajos, incluso de unas cuantas partes por billón.

Los métodos voltamétricos se basan en la medición de la corriente en función del potencial aplicado a un electrodo pequeño.

El término voltametría se refiere a un grupo de métodos electroanalíticos en los cuales se recopila información acerca del analito al medir la corriente en una celda electroquímica en función del potencial aplicado. Esta información se obtiene en condiciones que promueven la polarización de un pequeño indicador o electrodo de trabajo. Cuando se monitorea una corriente proporcional a la concentración del analito a un potencial fijo, la técnica se denomina amperometría. Para intensificar la polarización, los electrodos de trabajo en voltametría y amperometría tienen superficies de trabajo de unos cuantos milímetros cuadrados cuando mucho y de apenas unos micrómetros cuadrados o menos en algunas aplicaciones. La voltametría es ampliamente utilizada por químicos inorgánicos, fisicoquímicos y bioquímicos para llevar a cabo estudios fundamentales sobre procesos de oxidación y reducción en varios medios, procesos de adsorción en superficies y mecanismos de transferencia de electrones en las superficies de electrodos modificados químicamente.

En la voltametría, la corriente que se desarrolla en una celda electroquímica se mide bajo condiciones de polarización por concentración completa. Recuerde que en la sección 22A.2 se mencionó que un electrodo polarizado es aquel al que se le ha aplicado un exceso de voltaje del que según la ecuación de Nernst es necesario provocar para que ocurra una oxidación o reducción. En contraste, las mediciones potenciométricas se hacen a corrientes que se aproximan a cero, en las cuales la polarización es nula. La voltametría difiere de la coulombimetría en que en esta última las mediciones se toman de tal manera que se minimizan o se compensan los efectos de la polarización por concentración. Más aún, en voltametría hay un consumo mínimo de analito, mientras que en la coulombimetría todo el analito se convierte a otro estado.

La polarografía es la voltametría en el electrodo.

Históricamente, el campo de la voltametría se desarrolló a partir de la polarografía, un tipo particular de voltametría que fue desarrollado por el químico checoslovaco Jaroslav Heyrovsky a principios de la década de 1920.[1] La polarografía es diferente a otros tipos de voltametría debido a que

[1] J. Heyrovsky, *Chem. Listy*, 1922, *16*, 256. Heyrovsky ganó el Premio Nobel de química en 1959 por el descubrimiento y desarrollo de la polarografía.

el electrodo de trabajo es único y se conoce como **electrodo de mercurio goteante.** En algún momento, la polarografía fue una herramienta importante utilizada por los químicos para la determinación de iones inorgánicos y de ciertas especies orgánicas en disoluciones acuosas. En años recientes, el número de aplicaciones de la polarografía en el laboratorio analítico ha disminuido drásticamente. Esta disminución es resultado de la creciente preocupación por el uso de mercurio en el laboratorio y sus posibles efectos contaminantes en el ambiente, además del carácter poco práctico del aparato y la gran cantidad de métodos más rápidos y convenientes disponibles (principalmente espectroscópicos). Debido a que tanto los laboratorios de trabajo como los de enseñanza todavía llevan a cabo experimentos de polarografía, se incluye una breve descripción sobre estos métodos en la sección 23D.

Mientras que la polarografía ha dejado de ser importante, la voltametría y la amperometría, que emplean electrodos de trabajo distintos al electrodo de mercurio goteante, han crecido de manera impresionante. Más aún, la voltametría y la amperometría en combinación con la cromatografía líquida se han vuelto herramientas poderosas para el análisis de mezclas complejas. La voltametría moderna continúa siendo una excelente herramienta en diversas áreas de la química, la bioquímica, las ciencias de materiales, la ingeniería y las ciencias ambientales para estudiar procesos de oxidación, reducción y adsorción.[2]



Jaroslav Heyrovsky nació en Praga en 1890. Ganó el Premio Nobel de química en 1959 por el descubrimiento y desarrollo de la polarografía. Su invención de los métodos polarográficos se remonta a 1922, y el resto de su carrera se concentró en desarrollar esta nueva rama de la electroquímica. Murió en 1967.

23A SEÑALES DE EXCITACIÓN EN VOLTAMETRÍA

En voltametría, se imprime una señal de excitación de potencial variable a un electrodo de trabajo de una celda electroquímica. Esta señal de excitación produce una respuesta de corriente característica, la cual es la magnitud que se mide. Las formas de las ondas de las cuatro señales de excitación más utilizadas en voltametría se muestran en la **figura 23.1**. La señal de excitación voltamétrica clásica es el barrido lineal mostrado en la figura 23.1*a*, en el cual el voltaje aplicado a la celda aumenta de manera lineal (usualmente en un intervalo de 2 a 3 V) en función del tiempo. La corriente en la celda se registra entonces en función del tiempo y, por lo tanto, en función del voltaje aplicado. En amperometría, la corriente se registra en un voltaje aplicado fijo.

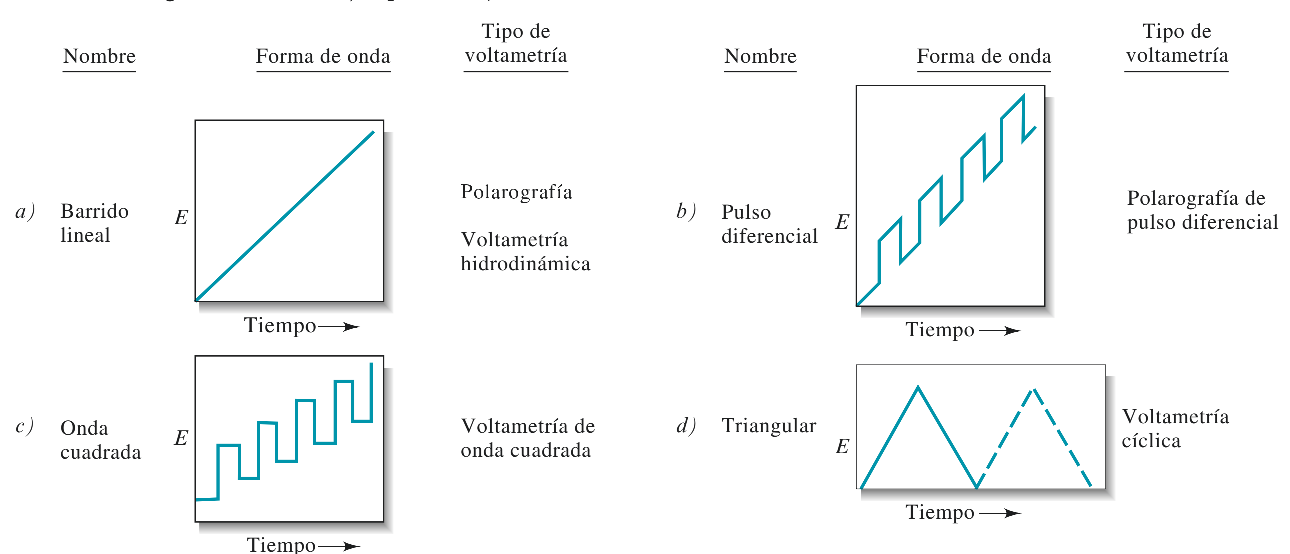


Figura 23.1 Señales de excitación de voltaje contra tiempo utilizadas en voltametría.

[2]Algunas referencias generales sobre voltametría incluyen A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2a. ed., Nueva York: Wiley, 2001; S. P. Kounaves, en *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Frank A. Settle, ed., Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1997, pp. 711-28; *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2a. ed., P. T. Kissinger y W. R. Heineman, eds., Nueva York: Marcel Dekker, 1996; M. R. Smyth y F. G. Vos, eds., *Analytical Voltammetry*, Nueva York: Elsevier, 1992.

Las señales de excitación de dos pulsos se muestran en las figuras 23.1*b* y 23.1*c*. Las corrientes se miden en varios momentos durante la vida de estos pulsos. Con la forma de onda triangular mostrada en la figura 23.1*d*, el potencial se somete a ciclos entre dos valores, primero aumentando de manera lineal hasta alcanzar un máximo y posteriormente disminuyendo de manera lineal con la misma pendiente hasta su valor original. Este proceso se puede repetir numerosas veces a medida que la corriente se registra en función del tiempo. Un ciclo completo puede tomar 100 o más segundos o puede ser completado en menos de un segundo.

A la derecha de cada una de las formas de onda en la figura 23.1 se enumeran los tipos de voltametría que usan las distintas señales de excitación. Estas técnicas se describen en la siguiente sección.

Un **electrolito de soporte** es una sal añadida en exceso a la disolución del analito. De manera común, esta sal es una sal de metal alcalino que no reacciona en el electrodo de trabajo a los potenciales que se emplean. La sal reduce los efectos de migración y baja la resistencia de la disolución.

El **electrodo de trabajo** es el electrodo en el que se oxida o reduce el analito. El potencial entre el electrodo de trabajo y el **electrodo de referencia** está controlado. La corriente de electrólisis pasa entre el electrodo de trabajo y un **contraelectrodo**.

23B INSTRUMENTACIÓN VOLTAMÉTRICA

La **figura 23.2** muestra los componentes de un sencillo aparato para llevar a cabo mediciones voltamétricas de barrido lineal. La celda está constituida por tres electrodos sumergidos en una disolución que contiene al analito y también un exceso de un electrolito no reactivo conocido como **electrolito de soporte**. (Note la similitud entre esta celda y la que se usa en electrólisis de potencial controlado mostrada en la figura 22.8.) Uno de los tres electrodos es el **electrodo de trabajo** (ET), cuyo potencial frente a un electrodo de referencia es variado linealmente con el tiempo. Las dimensiones del electrodo de trabajo son pequeñas para incrementar su tendencia a polarizarse. El electrodo de referencia (ER) tiene un potencial que permanece constante a lo largo del experimento. El tercer electrodo es un **contraelectrodo** (CE), el cual generalmente es un alambre de platino enrollado o un depósito de mercurio. La corriente en la celda pasa entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.[3] La

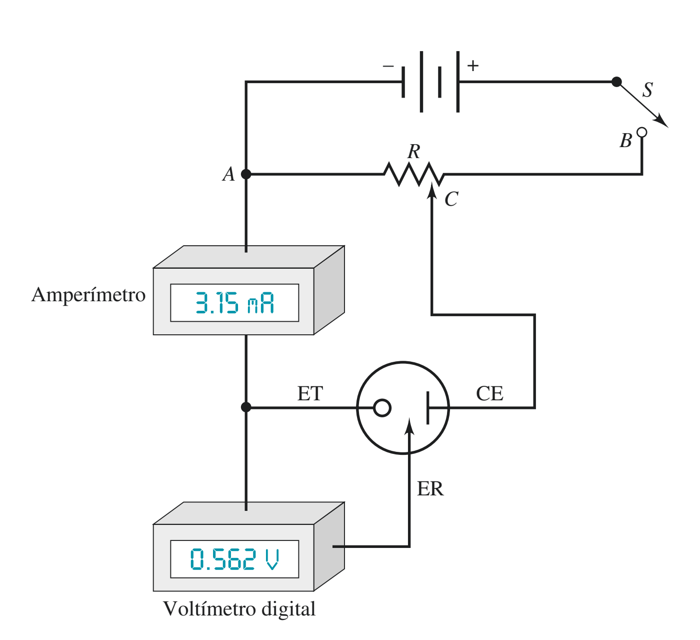


Figura 23.2 Potenciostato manual para voltametría.

[3]En sus inicios, la voltametría se realizaba con un sistema de dos electrodos en lugar del sistema de tres electrodos mostrado en la figura 23.2. Con un sistema de dos electrodos, el segundo electrodo es un electrodo de metal o un electrodo de referencia lo suficientemente grande como para prevenir su polarización durante el experimento. El segundo electrodo combina las funciones del electrodo de referencia y del contraelectrodo en la figura 23.2. En el sistema de dos electrodos, se asume que el potencial para este segundo electrodo es constante a lo largo del barrido, de tal manera que el potencial del microelectrodo es simplemente la diferencia entre el potencial aplicado y el potencial del segundo electrodo. Con disoluciones de alta resistencia eléctrica, sin embargo, esta suposición no es válida debido a que la caída de *IR* es significativa y aumenta a medida que aumenta la corriente. Como resultado, se obtienen voltamogramas distorsionados. En la actualidad, casi toda la voltametría se realiza con un sistema de tres electrodos.

fuente de la señal es una fuente de voltaje de corriente directa variable que consiste en una batería en serie con un resistor variable R. El potencial de excitación deseado se selecciona moviendo el contacto C a la posición apropiada del resistor. El voltímetro digital tiene una resistencia eléctrica tan alta ($>10^{11}$ Ω) que prácticamente no hay ninguna corriente en el circuito que incluye al medidor y al electrodo de referencia. Por lo tanto, virtualmente toda la corriente de la fuente pasa entre el contraelectrodo y el electrodo de trabajo. Un voltamograma se registra moviendo el contacto C en la figura 23.2 y registrando la corriente resultante en función del potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia.

En principio, el potenciostato manual de la figura 23.2 podría ser utilizado para generar un voltamograma de barrido lineal. En dicho experimento, el contacto C se mueve a una velocidad constante entre A y B para producir la señal de excitación mostrada en la figura 23.1*a*. La corriente y el voltaje se registran entonces en intervalos de tiempo iguales consecutivos durante el barrido de voltaje (o tiempo). Sin embargo, en los instrumentos voltamétricos modernos las señales de excitación mostradas en la figura 23.1 se generan electrónicamente. Estos instrumentos varían el potencial de manera sistemática con respecto al electrodo de referencia y registran la corriente resultante. La variable independiente en este experimento es el potencial del electrodo de trabajo frente al electrodo de referencia, y no el potencial entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Un potenciostato diseñado para voltametría de barrido lineal se muestra en el artículo 23.1. La figura 23A.2 es un esquema que muestra los componentes de un potenciostato con amplificador operacional (véase la sección 22C.2) para llevar a cabo mediciones voltamétricas de barrido lineal.

ARTÍCULO 23.1

Instrumentos voltamétricos basados en amplificadores operacionales

En el artículo 21.5 se describe el uso de amplificadores operacionales para medir el potencial de celdas electroquímicas. Los amplificadores operacionales también pueden ser utilizados para medir corrientes y para realizar otras tareas de control y medición. Considere la medición de corriente, como se ilustra en la **figura 23A.1**.

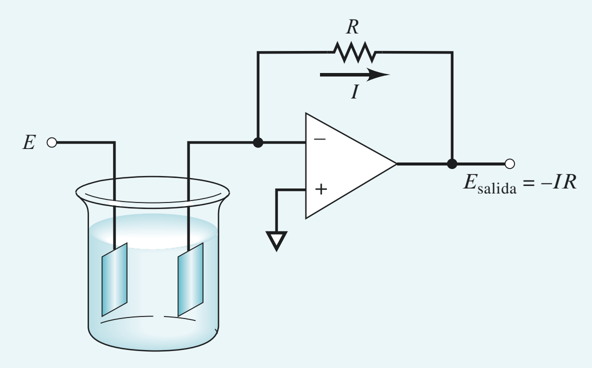


Figura 23A.1 Circuito de amplificador operacional para medir corriente voltamétrica.

En este circuito, una fuente de voltaje E está conectada a un electrodo de una celda electroquímica, el cual produce una corriente I en la celda. Dada la elevada resistencia de entrada del amplificador, esencialmente toda la corriente pasa a través del resistor R hacia la salida del amplificador operacional. El voltaje en la salida del amplificador está dado por $E_{salida} = -IR$. El signo negativo surge debido a que el voltaje de salida del amplificador E_{salida} debe ser de signo opuesto a la caída de voltaje a través de la resistencia R para que la

(continúa)

diferencia de potencial entre las entradas del amplificador sea cercana a cero volts. Despejando I de la ecuación anterior, se obtiene:

$$I = \frac{-E_{\text{salida}}}{R}$$

En otras palabras, la corriente en la celda electroquímica es proporcional al voltaje de salida del amplificador operacional. El valor de la corriente se puede calcular entonces a partir de los valores medidos de E_{salida} y la resistencia R. El circuito se denomina **convertidor de corriente-voltaje**.

Los amplificadores operacionales se pueden utilizar para construir potenciostatos automáticos de tres electrodos, como se ilustra en la **figura 23A.2**. Note que el circuito medidor de corriente en la figura 23A.1 está conectado al electrodo de trabajo en la celda (amplificador operacional *C*). El electrodo de referencia está conectado al seguidor de voltaje (amplificador operacional *B*). Como se discutió en el artículo 21.5, el seguidor de voltaje monitorea el potencial del electrodo de referencia sin extraer corriente alguna de la celda. La salida del amplificador operacional *B*, que es el potencial del electrodo de referencia, retroalimenta la entrada del amplificador operacional *A* para completar el circuito. Las funciones del amplificador operacional *A* son 1) proporcionar la corriente en la celda electroquímica entre el contraelectrodo y el electrodo de trabajo, y 2) mantener la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo en un valor suministrado por el generador de voltaje de barrido lineal. En la práctica, el generador de voltaje barre el potencial entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo, como se muestra en la figura 23.1*a*, y la corriente en la celda es monitoreada por el amplificador operacional *C*. El voltaje de salida del amplificador operacional *C*, que es proporcional a la corriente *I* en la celda, es registrado por una computadora para el análisis y presentación de los datos.[4]

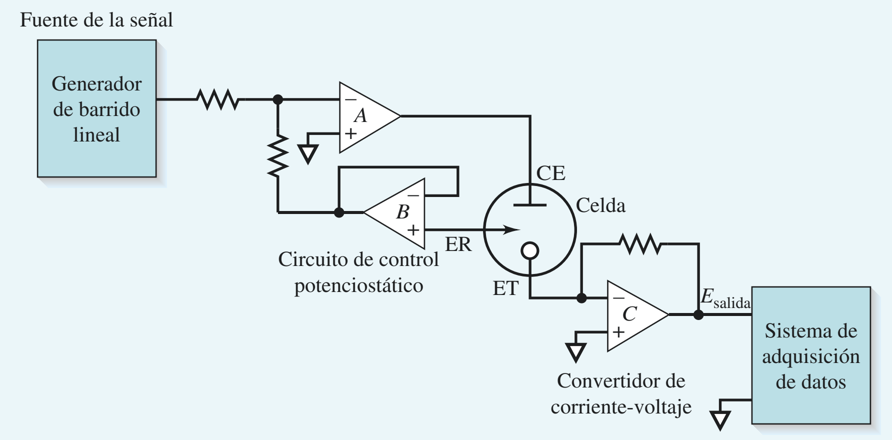


Figura 23A.2 Potenciostato con amplificador operacional. La celda de tres electrodos posee un electrodo de trabajo (ET), un electrodo de referencia (ER) y un contraelectrodo (CE).

La resistencia eléctrica del circuito de control que contiene el electrodo de referencia es tan grande ($>10^{11}\ \Omega$) que esencialmente no extrae corriente. Por lo tanto, la corriente entera de la fuente es llevada desde el contraelectrodo al electrodo de trabajo. Más aún, el circuito de control ajusta esta corriente de tal manera que el potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia es idéntico al potencial de salida del generador de voltaje lineal. La corriente resultante, que es directamente proporcional al potencial entre el par electrodo de trabajo/electrodo de referencia, se convierte entonces a voltaje y es registrado

[4] Para una discusión completa sobre los potenciostatos de tres electrodos con amplificadores operacionales, véase P. T. Kissinger, en *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, P. T. Kissinger y W. R. Heineman, eds., Nueva York: Marcel Dekker, 1996, pp. 165-194.

como función del tiempo por el sistema de adquisición de datos. Es importante enfatizar que la variable independiente en este experimento es el potencial del electrodo de trabajo frente al electrodo de referencia, y no el potencial entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. El electrodo de trabajo es mantenido muy cerca del potencial de tierra (interfaz común) a lo largo del curso del experimento por el amplificador operacional *C*.

23B.1 Electrodos de trabajo[5]

Los electrodos de trabajo utilizados en voltametría pueden variar en forma y tamaño. A menudo son pequeños discos planos de un conductor que se introducen a presión en una varilla de material inerte, como teflón o Kel-F que lleva incorporado un contacto de alambre (véase la **figura 23.3*a***). El conductor puede ser un metal noble, como oro o platino; pasta de carbono, fibra de carbono, grafito pirolítico, carbono vitrificado, diamante o nanotubos de carbono; un semiconductor, como el estaño o el óxido de indio; o un metal recubierto de una película de mercurio. Como se muestra en la **figura 23.4**, el intervalo de potenciales que se puede utilizar con estos electrodos en disolución acuosa varía y depende no solo del material del electrodo, sino también de la composición de la disolución en la que está sumergido. Generalmente las limitaciones de potencial positivas son provocadas por las corrientes tan grandes que se desarrollan debido a la oxidación del agua para producir oxígeno molecular. Los límites negativos surgen de la reducción del agua para producir hidrógeno. Note que se pueden tolerar potenciales negativos relativamente grandes con los electrodos de mercurio debido al elevado sobrevoltaje del hidrógeno en este metal.

❮ Se pueden utilizar potenciales negativos grandes con los electrodos de mercurio.

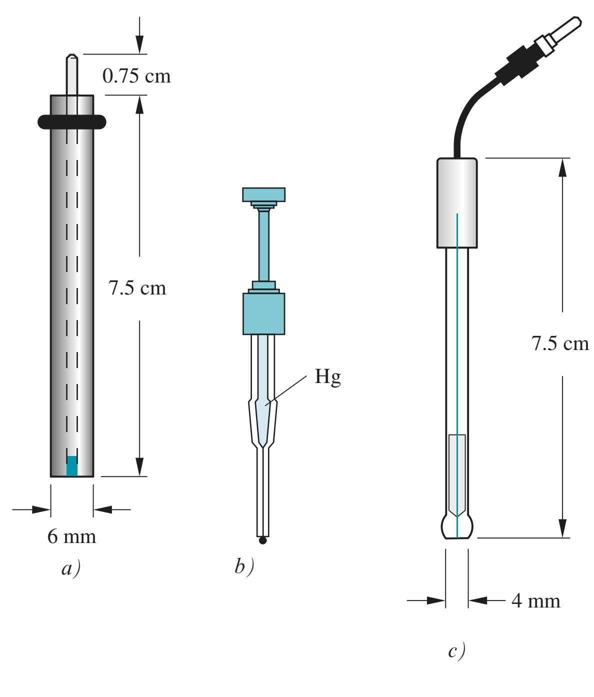
Los electrodos de trabajo de mercurio han sido ampliamente utilizados en la voltametría por varias razones. Una es el amplio intervalo de potenciales negativos que se acaba de describir. Una ventaja adicional de los electrodos de mercurio es que muchos iones metálicos son reducidos de manera reversible a amalgamas en la superficie del electrodo de mercurio, lo que simplifica las reacciones químicas. Los electrodos de mercurio pueden tener formas variadas. El más simple es el electrodo de película de mercurio que se forma por medio del electrodepósito del metal en un electrodo de disco, como el que se muestra en la figura 23.3*a*. La **figura 23.3*b*** ilustra un electrodo de gota colgante de mercurio (EGCM). Este electrodo, que está disponible en casas comerciales, consiste en un tubo capilar muy fino conectado a un reservorio que contiene mercurio. El metal es forzado hacia afuera del capilar por medio de un arreglo de pistones que son movidos por un tornillo micrométrico. El tornillo micrométrico permite la formación de gotas que tienen áreas de superficie que son reproducibles a 5% o menos.

❮ Los metales que son solubles en mercurio forman aleaciones líquidas conocidas como amalgamas.

La **figura 23.3*c*** muestra un microelectrodo comercial típico. Dicho electrodo consta de alambres o fibras metálicas de diámetro muy pequeño (de 5 a 100 μm) selladas con cuerpos de vidrio templado. El extremo aplanado del microelectrodo se pule para darle un acabado brillante, el cual se mantiene utilizando alúmina o pulido con diamante. La conexión eléctrica es un perno recubierto o chapeado de oro de 0.060". Los microelectrodos están disponibles en una gran variedad de materiales que incluyen fibra de carbono, platino, oro y plata. Otros materiales pueden ser incorporados en los microelectrodos si están disponibles en forma de alambre o fibra y forman un buen sello con epoxi. El electrodo mostrado tiene aproximadamente 7.5 cm de longitud y 4 mm de diámetro exterior.

Históricamente, los electrodos de trabajo con áreas de superficie de menos de unos cuantos milímetros cuadrados eran conocidos como **microelectrodos**. En la actualidad, este término se refiere a electrodos con áreas en la escala de los micrómetros. En referencias bibliográficas más antiguas, los electrodos cuyo tamaño estaba en el intervalo de los micrómetros se llamaban **ultramicroelectrodos**.

[5]Muchos de los electrodos de trabajo que se describen en este capítulo tienen dimensiones en el intervalo de los milímetros. Actualmente hay un gran interés en los estudios con electrodos que tienen dimensiones en el intervalo de los micrómetros y menos. Estos electrodos serán conocidos como *microelectrodos*. Dichos electrodos tienen varias ventajas sobre los electrodos de trabajo clásicos. Se describirán algunas de las características únicas de los microelectrodos en la sección 23I.



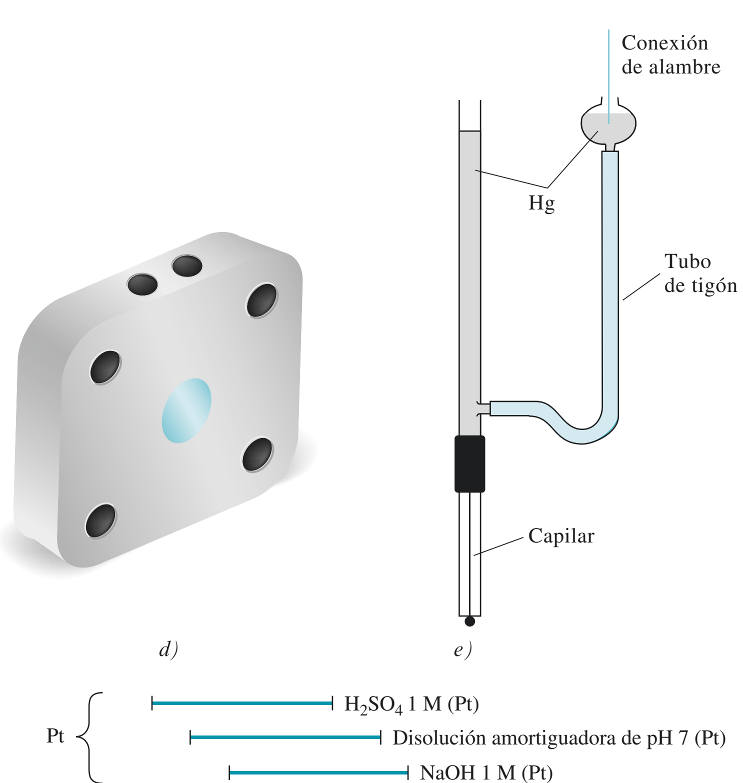


Figura 23.3 Algunos tipos comunes de electrodos voltamétricos. *a)* Electrodo de disco. *b)* Electrodo de gota colgante de mercurio (EGCM). *c)* Microelectrodo. *d)* Electrodo de flujo tipo sándwich. *e)* Electrodo de mercurio goteante (EMG). (Reimpreso con permiso de Bioanalytical Systems, Inc., West Lafayette, IN.)

Pt
H_2SO_4 1 M (Pt)
Disolución amortiguadora de pH 7 (Pt)
NaOH 1 M (Pt)
Hg
H_2SO_4 1 M (Hg)
KCl 1 M (Hg)
NaOH 1 M (Hg)
Et_4NOH 0.1 M (Hg)
C
$HClO_4$ 1 M (C)
KCl 0.1 M (C)
+3 +2 +1 0 –1 –2 –3
E, V vs. EEC

Figura 23.4 Intervalos potenciales para tres tipos de electrodos en varios electrolitos de soporte. (A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods,* 2a. ed., Nueva York: Wiley, 2001, contraportada. Reimpreso con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

La **figura 23.3*d*** muestra un electrodo de trabajo comercial tipo sándwich para voltametría (o amperometría) de corrientes de flujo. El bloque está hecho de polieteretercetona (PEEC) y está disponible en varios formatos con electrodos de diferentes tamaños (3 mm y 6 mm; observe el área verde en la figura) y varias disposiciones (dual 3 mm y quad 2 mm). Observe las figuras 23.15 y 23.16 en las que hay un diagrama que muestra cómo se utilizan los electrodos en corrientes de flujo. Los electrodos de trabajo pueden estar hechos de carbono vidriado, pasta de carbono, oro, cobre, níquel, platino y de otros materiales adecuados.

La **figura 23.3*e*** muestra un electrodo de mercurio goteante (EMG) típico, el cual fue utilizado prácticamente en todos los experimentos polarográficos iniciales. Este electrodo consiste en apenas 10 cm de un tubo capilar fino (diámetro interior = 0.05 mm) a través del cual se fuerza el mercurio con ayuda de una cabeza de mercurio de quizá 50 cm. El diámetro del capilar es tal que una nueva gota se forma y se rompe cada 2 a 6 s. El diámetro de la gota es de 0.5 a 1 mm y es altamente reproducible. En algunas aplicaciones, el tiempo de goteo es controlado por una aldaba mecánica que desaloja la gota después de un tiempo fijo a partir de que se empieza a formar. Más aún, una superficie metálica nueva se forma simplemente al producirse una gota nueva. La superficie reproducible nueva es importante debido a que las corrientes medidas en voltametría son bastante sensibles a la limpieza y a la ausencia de irregularidades.

❮ El EMG tiene un sobrevoltaje grande para la reducción de H^+ y una superficie metálica renovable con cada gota. Se pueden obtener corrientes reproducibles muy rápidamente con el EMG.

23B.2 Electrodos modificados[6]

Una de las áreas más importantes en la investigación sobre electroquímica es el desarrollo de electrodos que sean producidos por modificación química de varios sustratos conductores. Dichos electrodos han sido creados a medida para llevar a cabo un amplio intervalo de funciones. Las modificaciones incluyen la aplicación irreversible de sustancias adsorbentes con funciones deseadas, el enlace covalente de componentes a la superficie y el recubrimiento del electrodo con películas de polímeros o de otras sustancias.

Los electrodos modificados tienen muchas aplicaciones potenciales. Una de ellas se encuentra en el área de la electrocatálisis. En esta aplicación se han buscado electrodos que sean capaces de reducir el oxígeno a agua para utilizarlos en celdas de combustible y baterías. Otra aplicación ha sido la producción de dispositivos electrocrómicos que cambian de color al oxidarse y reducirse. Dichos dispositivos se utilizan para fabricar pantallas o *ventanas inteligentes* y *espejos*. Los dispositivos electroquímicos que podrían servir como dispositivos electrónicos moleculares, como los diodos y los transistores, todavía están siendo estudiados de manera intensiva. Finalmente, el uso analítico más importante de dichos electrodos es como sensores analíticos cuyo propósito es ser selectivos para una especie o grupo funcional en particular.

23B.3 Voltamogramas

La **figura 23.5** ilustra la apariencia de un voltamograma de barrido lineal típico para una electrólisis que involucra la reducción de una especie analito A para producir un producto P en un electrodo de película de mercurio. En este ejemplo se asume que el electrodo de trabajo está conectado a la terminal negativa del generador de barrido lineal, de tal manera que los potenciales aplicados tienen signo negativo, como se muestra. Por convención, las corrientes catódicas siempre se consideran positivas, mientras que a las corrientes anódicas se les da un signo negativo. En este experimento hipotético se asume

❮ La convención de signos para voltametría estadounidense considera que las corrientes catódicas son positivas y las corrientes anódicas son negativas. Los voltamogramas se grafican con la corriente positiva en el hemisferio superior y la negativa en el inferior. Por razones básicamente históricas, el eje del potencial se acomoda de tal manera que los potenciales se hacen menos positivos (más negativos) de izquierda a derecha.

[6]Para más información, véase R. W. Murray, “Molecular Design of Electrode Surfaces”, en *Techniques in Chemistry,* vol. 22, W. Weissberger, ed., Nueva York: Wiley, 1992; A. J. Bard, *Integrated Chemical Systems*, Nueva York: Wiley, 1994.

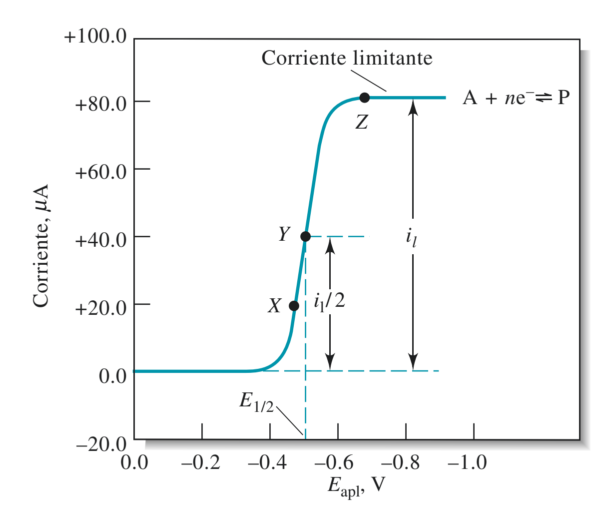


Figura 23.5 Voltamograma de barrido lineal para la reducción de una especie hipotética A para producir un producto P. La corriente limitante i_l es proporcional a la concentración del analito y se utiliza para análisis cuantitativos. El potencial de onda media $E_{1/2}$ está relacionado con el potencial estándar para la semirreacción y usualmente se utiliza para la identificación cualitativa de especies. El potencial de onda media es el potencial aplicado al que la corriente i es $i_{1/2}$.

que la disolución tiene 10^{-4} M de A, 0.0 M de P y 0.1 M de KCl, el cual funciona como electrolito de soporte. La semirreacción en el electrodo de trabajo es la reacción reversible

$$A + ne^- \rightleftharpoons P \qquad E^0 = -0.26 \text{ V} \tag{23.1}$$

Por conveniencia, se han despreciado las cargas de A y P y también se ha asumido que el potencial estándar para la semirreacción es de −0.26 V.

Una **onda voltamétrica** es una onda en forma de ∫ que aparece en las gráficas de corriente-voltaje en voltametría.

La **corriente limitante** en voltametría es la meseta de corriente que se observa en la parte alta de una onda voltamétrica. Ocurre debido a que la concentración del analito en la superficie cae a cero. En este punto, la velocidad de transferencia de masa está en su valor máximo. La meseta de corriente limitante es un ejemplo de polarización por concentración completa.

El **potencial de onda media** ocurre cuando la corriente es igual a un medio del valor limitante.

Los voltamogramas de barrido lineal generalmente tienen una forma sigmoidal y son llamados **ondas voltamétricas**. La corriente constante detrás del pronunciado aumento se llama **corriente limitante**, i_l, debido a que la velocidad a la que el reactivo puede ser llevado a la superficie del electrodo por medio de procesos de transporte de masa limita la corriente. Las corrientes limitantes suelen ser directamente proporcionales a la concentración de reactivo y, por lo tanto, se puede escribir:

$$i_l = kc_A \tag{23.2}$$

donde c_A es la concentración del analito y k es una constante. La voltametría de barrido lineal cuantitativa depende de esta relación.

El potencial al cual la corriente es igual a un medio de la corriente limitante se llama **potencial de onda media** y está dado por el símbolo $E_{1/2}$. Después de hacer correcciones para el potencial del electrodo de referencia (0.242 V con un electrodo saturado de calomelanos), el potencial de onda media se relaciona de manera cercana con el potencial estándar para la semirreacción aunque usualmente no son idénticos. Los potenciales de onda media pueden ser útiles para la identificación de los componentes de una disolución.

Se pueden conseguir corrientes limitantes reproducibles de manera rápida cuando la disolución del analito o el electrodo de trabajo están en movimiento continuo y reproducible. La voltametría de barrido lineal en la que la disolución o el electrodo están en constante movimiento se denomina **voltametría hidrodinámica**. En este capítulo se pone especial atención a la voltametría hidrodinámica.

La **voltametría hidrodinámica** es un tipo de voltametría en el que la disolución del analito se mantiene en movimiento constante.

23C VOLTAMETRÍA HIDRODINÁMICA

La voltametría hidrodinámica se lleva a cabo de diversas formas. En un método la disolución se agita vigorosamente mientras está en contacto con un electrodo de trabajo fijo. En la **figura 23.6** se muestra una celda típica para voltametría hidrodinámica. En esta celda, la agitación se produce por medio de un agitador magnético ordinario. Otro método es rotar el electrodo de trabajo a una velocidad alta y constante en la disolución para producir la agitación (véase la figura 23.19). Otra manera de llevar a cabo la voltametría hidrodinámica es

pasando la disolución del analito a través de un tubo acoplado que contiene un electrodo de trabajo (véase la figura 23.15 y la 23.16). Esta última técnica es ampliamente utilizada para detectar analitos oxidables o reducibles a medida que salen de una columna de cromatografía líquida (véase la sección 33A.5).

Los procesos de transporte de masa incluyen la difusión, la migración y la convección.

Como se describió en la sección 22A.2, durante una electrólisis el reactivo es llevado a la superficie de un electrodo por medio de tres mecanismos: migración bajo la influencia de un campo eléctrico, convección resultante de la agitación o vibración y difusión debida a diferencias de concentraciones entre la película de líquido en la superficie del electrodo y la disolución mayor. En la voltametría se trata de minimizar el efecto de la migración introduciendo un exceso de un electrolito inactivo de soporte. Cuando la concentración del electrolito de soporte excede a la del analito de 50 a 100 veces, la fracción de la corriente total conducida por el analito se aproxima a cero. Como resultado, la velocidad de migración del analito hacia el electrodo de carga opuesta se vuelve prácticamente independiente del potencial aplicado.

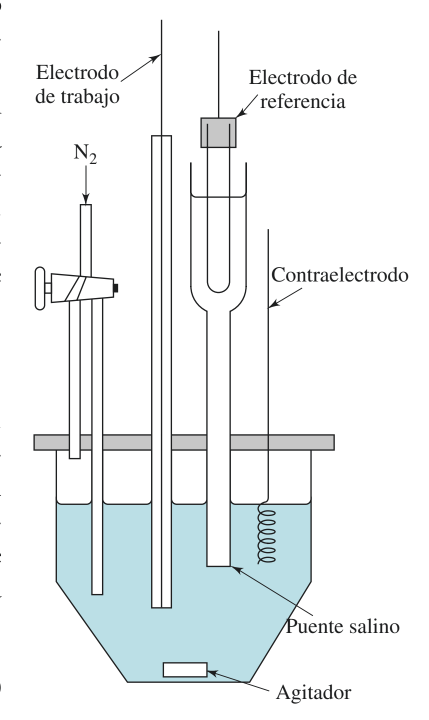


Figura 23.6 Celda de tres electrodos para voltametría hidrodinámica.

23C.1 Perfiles de concentración en la superficie del electrodo

A lo largo de esta descripción se va a considerar que la reacción del electrodo mostrada en la ecuación 23.1 se lleva a cabo en un electrodo dentro de una disolución de A que también contiene un exceso de un electrolito de soporte. Se asume que la concentración inicial de A es c_A mientras que el producto P es cero. También se asume que la reacción de reducción es rápida y reversible, de tal manera que las concentraciones de A y P en la película de disolución inmediatamente adyacente al electrodo están dadas en cualquier instante por la ecuación de Nernst:

$$E_{apl} = E_A^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{c_P^0}{c_A^0} - E_{ref} \tag{23.3}$$

donde E_{apl} es el potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia y c_P^0 y c_A^0 son las concentraciones molares de P y A en una delgada capa de disolución en la superficie del electrodo únicamente. También se asume que debido a que el electrodo es tan pequeño, la electrólisis, en periodos de tiempo cortos, no altera la concentración de la disolución total de manera apreciable. Como resultado, la concentración de A en la disolución mayor c_A no cambia por acción de la electrólisis, y la concentración de P en la disolución mayor c_P continúa siendo, para fines prácticos, igual a cero ($c_P \approx 0$).

La electrólisis en un electrodo voltamétrico pequeño no cambia de manera significativa la concentración mayor del analito en la disolución mayor durante el curso de un experimento voltamétrico.

Perfiles para electrodos planares en disoluciones sin agitación

Antes de describir el comportamiento de un electrodo en esta disolución bajo condiciones hidrodinámicas, es ilustrativo considerar lo que ocurre cuando se le aplica un potencial a un electrodo planar, como el que se muestra en la figura 23.3*a*, en ausencia de convección —esto es, en una disolución que no está en agitación— y migración. Bajo estas condiciones, el transporte de masa del analito a la superficie del electrodo ocurre únicamente por difusión.

Se va a asumir que un potencial de excitación pulsada E_{apl} se aplica al electrodo de trabajo por un periodo de t s, como se muestra en la **figura 23.7*a***. También se va a asumir que E_{apl} es lo suficientemente grande para que la relación c_P^0/c_A^0 en la ecuación 23.3 sea de 1000 o más. Bajo esta condición, la concentración de A en la superficie del electrodo es, para fines prácticos, inmediatamente reducida a cero ($c_A^0 \to 0$). La respuesta de la corriente a esta señal de excitación se muestra en la figura 23.7b. De manera inicial, la corriente aumenta a un valor máximo que se requiere para convertir todo el analito A en la capa superficial de la disolución a P. La difusión del analito A a partir de la disolución mayor trae más analito A a la capa superficial donde se lleva a cabo más reducción. Sin embargo, la corriente requerida para mantener la concentración de A en el nivel requerido por la ecuación 23.3 disminuye rápidamente con el tiempo, debido a que A debe viajar distancias cada vez más grandes para alcanzar la capa superficial donde puede ser reducido. Por lo tanto,

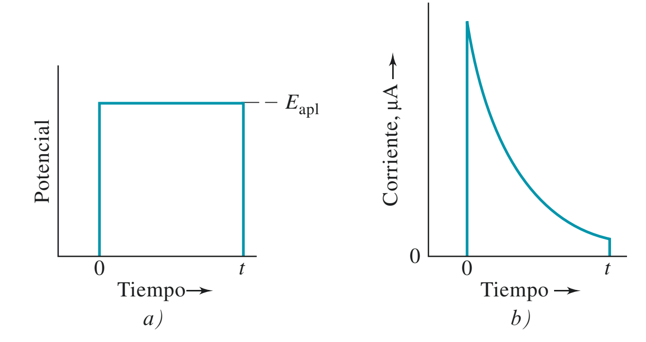


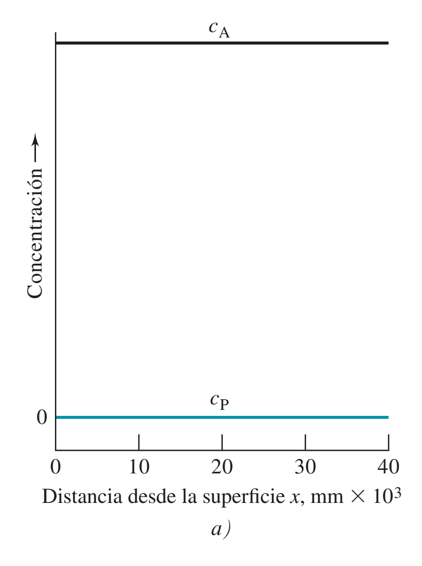
Figura 23.7 Respuesta de la corriente a un potencial escalonado para un electrodo planar en una disolución sin agitación. *a)* Potencial de excitación. *b)* Respuesta de la corriente.

como se puede observar en la figura 23.7b, la corriente cae rápidamente después de su repunte inicial.

La **figura 23.8** muestra los perfiles de concentración para A y P después de 0, 1, 5 y 10 ms de electrólisis en el sistema que se está discutiendo. En este ejemplo, la concentración de A (líneas sólidas negras) y P (líneas sólidas verdes) se grafican en función de la distancia desde la superficie del electrodo. La gráfica en la izquierda muestra que la disolución es homogénea antes de la aplicación del potencial escalonado en donde la concentración de A es c_A en la superficie del electrodo, así como en la disolución mayor; la concentración de P es cero en ambas regiones. Un milisegundo después de aplicar el potencial, los perfiles han cambiado de manera considerable. En la superficie del electrodo, la concentración de A se ha reducido esencialmente a cero, mientras que la concentración de P ha aumentado y se ha vuelto igual que la concentración original de A, esto es, $c_P^0 = c_A$. Al alejarse de la superficie, la concentración de A aumenta de manera lineal con la distancia y se aproxima a c_A a aproximadamente 0.01 mm de la superficie. Una disminución lineal en la concentración de P ocurre en esta misma región. Como se muestra en la figura, con el tiempo estos gradientes de concentración se extienden cada vez más lejos en la disolución. La corriente i requerida para producir estos gradientes es proporcional a las pendientes de las porciones rectas de las líneas sólidas en la figura 23.8*b*, esto es:

$$i = nFAD_A\left(\frac{\partial c_A}{\partial x}\right) \tag{23.4}$$

donde i es la corriente en amperes, n es el número de moles de electrones por mol de analito, F es la constante de Faraday, A es el área de superficie del electrodo en cm^2, D_A es el coeficiente de difusión para A en cm^2s^{-1} y c_A es la concentración de A en mol cm^{-3}. Como se muestra en la figura, estas pendientes $(\partial c_A/\partial x)$ se hacen más pequeñas con el tiempo, al



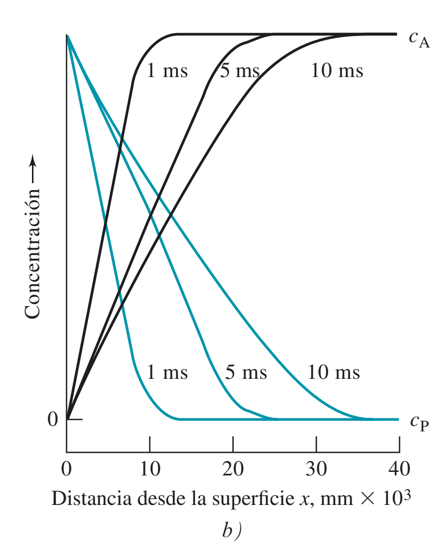


Figura 23.8 Perfiles de concentración en función de la distancia durante la reducción controlada por difusión de A para producir P en un electrodo planar. *a)* E_{apl} = 0 V. *b)* E_{apl} = punto *Z* en la figura 23.5. Tiempo transcurrido: 1, 5 y 10 ms.

igual que la corriente. El producto D_A $(\partial c_A/\partial x)$ se denomina *flujo* y es el número de moles de A por unidad de tiempo por unidad de área que difunde al electrodo.

No es práctico obtener corrientes limitantes con electrodos planares en disoluciones que no están en agitación debido a que las corrientes disminuyen continuamente con el tiempo a medida que las pendientes de los perfiles de concentración se hacen más pequeñas.

Perfiles para electrodos en disoluciones agitadas

Ahora se van a considerar los perfiles de concentración/distancia cuando la reducción descrita en la sección previa se lleva a cabo en un electrodo sumergido en una disolución que se agita vigorosamente. Para entender el efecto de la agitación, se va a desarrollar una imagen de los patrones de flujo del líquido en una disolución agitada que contiene un pequeño electrodo planar. Se pueden identificar dos tipos de flujo dependiendo de la velocidad de flujo promedio, como se muestra en la **figura 23.9**. El *flujo laminar* ocurre a bajas velocidades de flujo y tiene un movimiento suave y regular, como se representa a la izquierda de la figura. El *flujo turbulento*, por otro lado, ocurre a altas velocidades y tiene un movimiento irregular y fluctuante, como se muestra a la derecha. En una celda electroquímica agitada, se tiene una región de flujo turbulento en la disolución lejos del electrodo y una región de flujo laminar en la disolución cerca del electrodo. Estas regiones se ilustran en la **figura 23.10**. En la región de flujo laminar, las capas de líquido se deslizan unas sobre otras en una dirección paralela a la superficie del electrodo. Muy cerca del electrodo, a

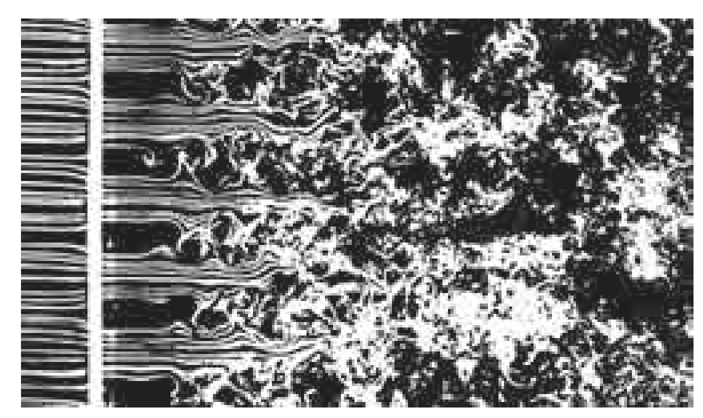


Figura 23.9 Visualización de los patrones de flujo en una corriente de flujo. El flujo turbulento, mostrado a la derecha, se convierte en flujo laminar a medida que la velocidad promedio disminuye en la izquierda. En el flujo turbulento las moléculas se mueven de manera irregular, en zigzag, y hay remolinos en el movimiento. En el flujo laminar, las líneas de corriente se hacen fijas y se acomodan en capas de líquido que se deslizan una junto a la otra de manera regular. (De *An Album of Fluid Motion*, ensamblado por Milton Van Dyke, núm. 152, fotografía por Thomas Corke y Hassan Nagib, Stanford, CA: Parabolic Press, 1982.)

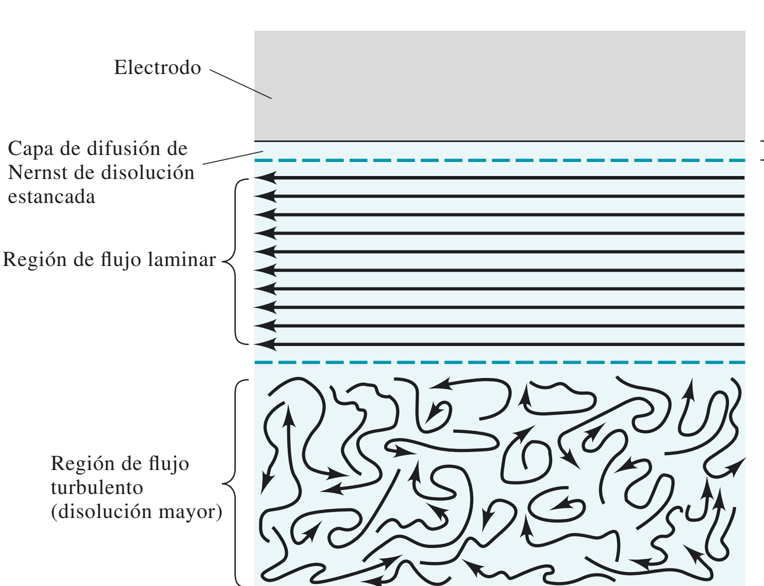


Figura 23.10 Patrones de flujo y regiones de interés cerca del electrodo de trabajo en voltametría hidrodinámica.

una distancia δ cm de la superficie, la fuerza de fricción da origen a una región donde la velocidad de flujo es esencialmente cero. La delgada capa de disolución en esta región es una capa estancada, llamada la *capa de difusión de Nernst*. Es solo en esta capa estancada de difusión de Nernst que las concentraciones de reactivo y producto varían en función de la distancia desde la superficie del electrodo y en donde hay gradientes de concentración. En otras palabras, a lo largo de las regiones de flujo laminar y flujo turbulento la convección mantiene la concentración de A en su valor original y la concentración de P en un nivel muy bajo.

La **figura 23.11** muestra dos conjuntos de perfiles de concentración para A y P en tres potenciales distintos denominados *X, Y* y *Z* en la figura 23.5. En la figura 23.11*a* la disolución se divide en dos regiones, una representa la disolución mayor y consiste en las regiones de flujo turbulento y flujo laminar mostradas en la figura 23.10, donde ocurre el transporte de masa por la convección mecánica provocada por el agitador. La concentración de A a través de esta región es c_A, mientras que c_P es esencialmente cero. La segunda región es la capa de difusión de Nernst, la cual se encuentra inmediatamente adyacente a la superficie del electrodo y tiene un grosor de δ cm. Típicamente, δ se encuentra en un intervalo de 10^{-2} a 10^{-3} cm, dependiendo de la eficiencia de la agitación y de la viscosidad del líquido. Dentro de la capa de difusión estática, el transporte de masa se lleva a cabo

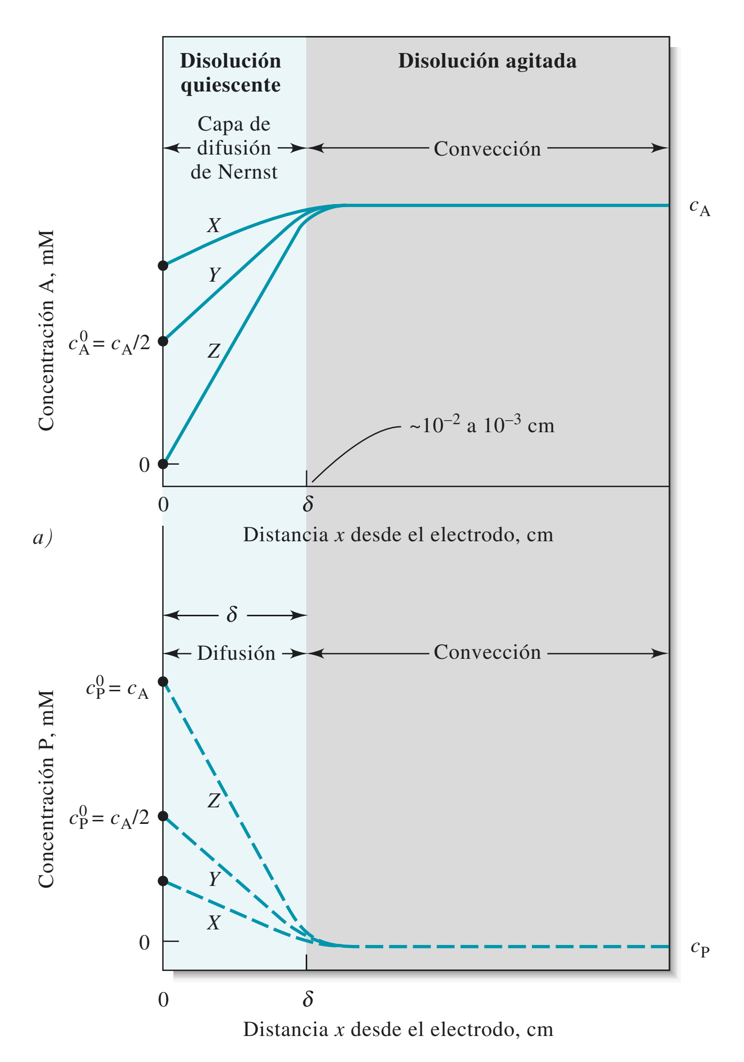


Figura 23.11 Perfiles de concentración en la interfaz electrodo/disolución durante la electrólisis $A + ne^- \rightarrow P$ a partir de una disolución agitada de A. Véase la figura 23.5 para los potenciales correspondientes a las curvas *X, Y* y *Z*.

únicamente por difusión, de igual manera que en el caso de la disolución que no estaba en agitación. Sin embargo, en la disolución agitada la difusión está limitada a una delgada capa de líquido, la cual incluso con el tiempo no se puede extender indefinidamente en la disolución. Como resultado, aparecen corrientes fijas y controladas por difusión poco tiempo después de aplicar el voltaje.

Como se muestra en la figura 23.11, en el potencial *X*, la concentración de equilibrio de A en la superficie del electrodo se ha reducido a aproximadamente 80% de su valor original, mientras que la concentración de P de equilibrio ha aumentado una cantidad equivalente, esto es, $c_P^0 = c_A - c_A^0$. En el potencial *Y*, que es el potencial de onda media, las concentraciones de equilibrio de las dos especies son aproximadamente las mismas y son iguales a $c_A/2$. Finalmente, en el potencial *Z* y después de él la concentración en la superficie del electrodo de A se aproxima a cero, mientras que la de P se aproxima a la concentración original de A, c_A. Por lo tanto, a potenciales más negativos que Z, esencialmente todos los iones de A que entran a la capa superficial se reducen al instante a P. Como se muestra en la figura 23.11*b*, a potenciales mayores que Z la concentración de P en la capa superficial permanece constante a $c_P^0 = c_A$ debido a la difusión de P de vuelta a la región que está en agitación.

23C.2 Corrientes voltamétricas

La corriente en cualquier punto de la electrólisis que se acaba de describir está determinada por la velocidad de transporte de A desde el borde externo de la capa de difusión hacia la superficie del electrodo. Debido a que el producto de la electrólisis P se difunde lejos de la superficie y es llevado lejos por convección, se requiere de una corriente continua para mantener las concentraciones de superficie que son requeridas por la ecuación de Nernst. Sin embargo, la convección mantiene un aporte constante de A en el borde externo de la capa de difusión. Por lo tanto, esto resulta en una corriente en estado estacionario que está determinada por el potencial aplicado. Esta corriente es una medida cuantitativa de qué tan rápido se está llevando A a la superficie del electrodo, y su velocidad está dada por $\partial c_A/\partial x$, donde *x* es la distancia en centímetros desde la superficie del electrodo.

Note que $(\partial c_A/\partial x)$ en la ecuación 23.4 es la pendiente de la parte inicial de los perfiles de concentración mostrados en la figura 23.11*a* y que estas pendientes se pueden aproximar por medio de la ecuación $(c_A - c_A^0)/\delta$. Cuando esta aproximación es válida, la ecuación 23.4 se reduce a:

$$i = \frac{nFAD_A}{\delta}(c_A - c_A^0) = k_A(c_A - c_A^0) \qquad (23.5)$$

donde la constante k_A es igual a $nFAD_A/\delta$.

La ecuación 23.5 muestra que a medida que c_A^0 se hace más pequeño como resultado del potencial más negativo que se aplica, la corriente aumenta hasta que la concentración en la superficie se aproxima a cero, punto en el cual la corriente se hace constante e independiente del potencial aplicado. Por lo tanto, cuando $c_A^0 \rightarrow 0$, la corriente se convierte en la corriente limitante i_l, y la ecuación 23.5 se reduce a:

$$i_l = \frac{nFAD_A}{\delta}c_A = k_A c_A \qquad (23.6)$$

Desafío: Demuestre que las unidades en la ecuación 23.6 son amperes si las unidades de las cantidades en la ecuación son las siguientes:

Cantidad	Unidades
n	moles de electrones/moles de analito
F	coulombs/moles de electrones
A	cm^2
D_A	$cm^2\ s^{-1}$
c_A	moles de analito/cm^3
δ	cm

La derivación que condujo a la ecuación 23.6 está basada en un panorama sobresimplificado de la capa de difusión, ya que la interfaz entre las capas móviles y estacionarias se ve como un borde bien definido donde cesa el transporte por convección y comienza el transporte por difusión. No obstante, el modelo simplificado provee una aproximación razonable de la relación entre la corriente y las variables que la afectan.

Relaciones corriente/voltaje para reacciones reversibles

Para desarrollar una ecuación para la curva en forma sigmoidal mostrada en la figura 23.5, se sustituye la ecuación 23.6 en la ecuación 23.5 y se reordena para obtener:

Aunque este modelo está sobresimplificado, ofrece un panorama razonablemente exacto de los procesos que ocurren en la interfaz electrodo/disolución.

$$c_A^0 = \frac{i_l - i}{k_A} \tag{23.7}$$

La concentración en la superficie de P también puede expresarse en términos de la corriente utilizando una relación similar a la ecuación 23.5, esto es:

$$i = -\frac{nFAD_P}{\delta}(c_P - c_P^0) \tag{23.8}$$

donde el signo negativo es el resultado de la pendiente negativa en el perfil de concentración para P. Note que ahora D_P es el coeficiente de concentración para P. Pero ya se dijo que a lo largo de la electrólisis la concentración de P se aproxima a cero en la disolución mayor y, por lo tanto, cuando $c_P \approx 0$:

$$i = \frac{-nFAD_P c_P^0}{\delta} = k_P c_P^0 \tag{23.9}$$

donde $k_P = -nAD_P/\delta$. Al reordenar, se obtiene:

$$c_P^0 = i/k_P \tag{23.10}$$

Al sustituir las ecuaciones 23.7 y 23.10 en la ecuación 23.3 se obtiene, después de reordenar:

$$E_{apl} = E_A^0 - \frac{0.0592}{n}\log\frac{k_A}{k_P} - \frac{0.0592}{n}\log\frac{i}{i_l - i} - E_{ref} \tag{23.11}$$

Cuando $i = i_l/2$, el tercer término a la derecha de esta ecuación es igual a cero, y por definición E_{apl} es el **potencial de onda media**, esto es:

El potencial de onda media es un identificador para el par redox y está estrechamente relacionado con el potencial estándar de reducción.

$$E_{apl} = E_{1/2} = E_A^0 - \frac{0.0592}{n}\log\frac{k_A}{k_P} - E_{ref} \tag{23.12}$$

Al sustituir esta expresión en la ecuación 23.11, se obtiene una expresión para el voltamograma en la figura 23.5:

$$E_{apl} = E_{1/2} - \frac{0.0592}{n}\log\frac{i}{i_l - i} \tag{23.13}$$

Se dice que un proceso electroquímico como $A + ne^- \rightleftharpoons P$ es reversible cuando obedece la ecuación de Nernst bajo las condiciones del experimento. En un sistema totalmente irreversible, ya sea la reacción directa o la inversa es tan lenta que es completamente despreciable. En un sistema parcialmente reversible, la reacción en una dirección es mucho más lenta que la otra, aunque no es del todo insignificante. Un proceso que parece reversible cuando se cambia el potencial lentamente puede mostrar signos de irreversibilidad cuando se aplica un cambio de potencial más rápido.

Por lo común, la relación k_A/k_P en la ecuación 23.11 y en la ecuación 23.12 es aproximadamente igual a la unidad, por lo que se puede escribir para la especie A:

$$E_{1/2} \approx E_A^0 - E_{ref} \tag{23.14}$$

Relaciones corriente/voltaje para reacciones irreversibles

Muchos procesos de electrodos voltamétricos, en especial aquellos asociados con sistemas orgánicos, son irreversibles, lo que lleva a ondas desdibujadas y menos definidas. Para describir estas ondas cuantitativamente se requiere un término adicional en la ecuación 23.12 que involucra la energía de activación de la reacción para describir la cinética del proceso del electrodo. Aunque los potenciales de onda media para reacciones irreversibles suelen demostrar cierta dependencia en la concentración, las corrientes de

difusión permanecen lineales en relación con la concentración. Por lo tanto, los procesos irreversibles son fáciles de adaptar a un análisis cuantitativo si los estándares de calibración apropiados están disponibles.

Voltamogramas para mezclas de reactivos

Los reactivos en una mezcla generalmente se comportan de manera independiente uno del otro en un electrodo de trabajo. Por lo tanto, un voltamograma para una mezcla es nada más que la suma de las ondas de los componentes individuales. La **figura 23.12** muestra los voltamogramas para un par de mezclas de dos componentes. Los potenciales de onda media para los dos reactivos difieren por 0.1 V en la curva A y por 0.2 V en la curva B aproximadamente. Note que un solo voltamograma puede permitir la determinación cuantitativa de dos o más especies suponiendo que hay una diferencia suficiente entre los potenciales de onda media sucesivos para permitir la evaluación de las corrientes de difusión individuales. Generalmente es necesaria una diferencia de 0.1 a 0.2 V si la especie que se reduce con más facilidad experimenta una reducción de dos electrones; es necesario un mínimo de aproximadamente 0.3 V si la primera reducción es un proceso de un solo electrón.

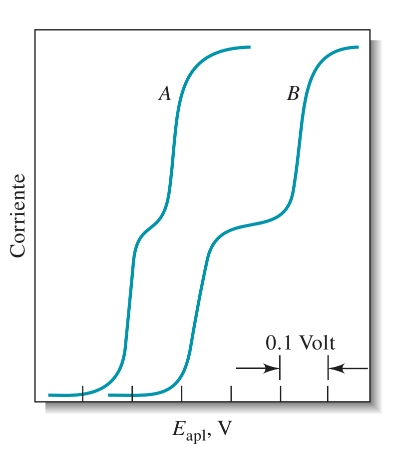


Figura 23.12 Voltamogramas para mezclas de dos componentes. Los potenciales de onda media difieren por 0.1 V en la curva *A* y por 0.2 V en la curva *B*.

Voltamogramas anódicos y anódicos/catódicos mezclados

En voltametría se pueden encontrar tanto las ondas anódicas como las ondas catódicas. Un ejemplo de onda anódica se ilustra en la curva *A* de la **figura 23.13**, donde la reacción del electrodo es la oxidación de hierro(II) a hierro(III) en presencia del ion citrato. Una corriente limitante se observa a aproximadamente +0.1 V (frente a EEC), la cual se debe a la semirreacción:

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$$

A medida que el potencial se vuelve más negativo, ocurre una disminución en la corriente anódica; en aproximadamente −0.02 V, la corriente se vuelve cero debido a que la oxidación del ion hierro(II) ha cesado.

La curva *C* representa el voltamograma para una disolución de hierro(III) en el mismo medio. Para *C*, una onda catódica es el resultado de la reducción de hierro(III) a hierro(II). El potencial de onda media es idéntico al de una onda anódica, lo cual indica que la oxidación y reducción de las dos especies de hierro es perfectamente reversible en el electrodo de trabajo.

La curva *B* es el voltamograma de una mezcla equimolar de hierro(II) y hierro(III). La porción de la curva debajo de la línea de corriente cero corresponde a la oxidación del hierro(II); esta reacción cesa a un potencial aplicado igual al potencial de onda media. La porción superior de la curva se debe a la reducción de hierro(III).

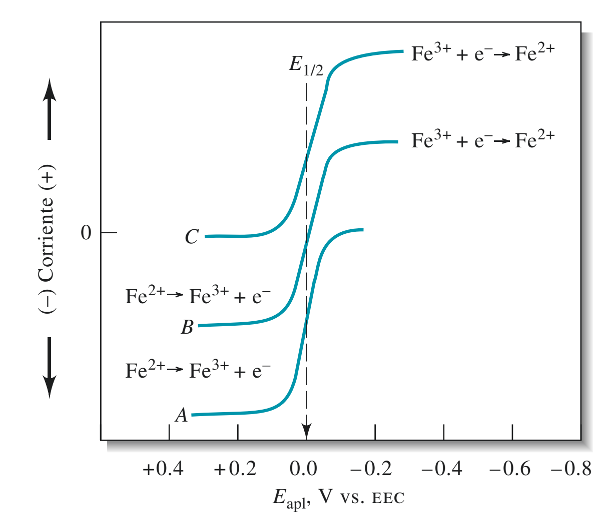


Figura 23.13 Comportamiento voltamétrico del hierro(II) y del hierro(III) en un medio con citrato. Curva *A*: onda anódica para una disolución en la que $c_{Fe^{2+}} = 1 \times 10^{-4}$ M. Curva *B*: onda anódica/catódica para una disolución en la que $c_{Fe^{2+}} = c_{Fe^{3+}} = 0.5 \times 10^{-4}$ M. Curva *C*: onda catódica para una disolución en la que $c_{Fe^{3+}} = 1.0 \times 10^{-4}$ M.

23C.3 Ondas de oxígeno

El oxígeno disuelto se reduce fácilmente en un electrodo de trabajo. Por lo tanto, como se muestra en la **figura 23.14**, una disolución acuosa saturada con aire exhibe dos ondas de oxígeno distintas; la primera es el resultado de la reducción de oxígeno a peróxido de hidrógeno:

$$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$$

En la figura 23.14, la segunda onda muestra la reducción global de oxígeno a agua.

En un potencial más negativo, el peróxido de hidrógeno puede ser reducido aún más:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$$

Debido a que ambas reacciones son reducciones de dos electrones, las dos ondas tienen la misma altura.

Las mediciones voltamétricas ofrecen un método conveniente y ampliamente utilizado para determinar el oxígeno disuelto en disoluciones. Sin embargo, la presencia de oxígeno generalmente interfiere con la determinación exacta de otras especies. Por lo tanto, remover el oxígeno suele ser uno de los primeros pasos de los procedimientos amperométricos. El oxígeno puede ser removido pasando un gas inerte a través de la disolución del analito por varios minutos (**burbujeo**). Un flujo del mismo gas, usualmente nitrógeno, se hace pasar sobre la superficie de la disolución durante el análisis para prevenir la reabsorción de oxígeno. La curva inferior en la figura 23.14 es un voltamograma de una disolución libre de oxígeno.

Burbujeo es un proceso mediante el cual los gases disueltos son extraídos de un disolvente al burbujear un gas inerte, como el nitrógeno, el argón o el helio en la disolución.

23C.4 Aplicaciones de la voltametría hidrodinámica

Los usos más importantes de la voltametría hidrodinámica incluyen: 1) detección y determinación de especies químicas a medida que salen de columnas cromatográficas o de aparatos de inyección de flujo; 2) determinaciones de rutina de oxígeno y ciertas especies bioquímicas de interés, como glucosa, lactosa y sacarosa; 3) detección de puntos finales en valoraciones coulombimétricas y volumétricas; y 4) estudios fundamentales de procesos electroquímicos.

Detectores voltamétricos en cromatografía y en análisis de inyección de flujo

La voltametría hidrodinámica es ampliamente utilizada para la detección y determinación de compuestos oxidables o reducibles, o de iones que se han separado por cromatografía líquida o que han sido producidos por métodos de inyección de flujo. En estas aplicaciones se utiliza una celda de capa delgada, como la que se muestra

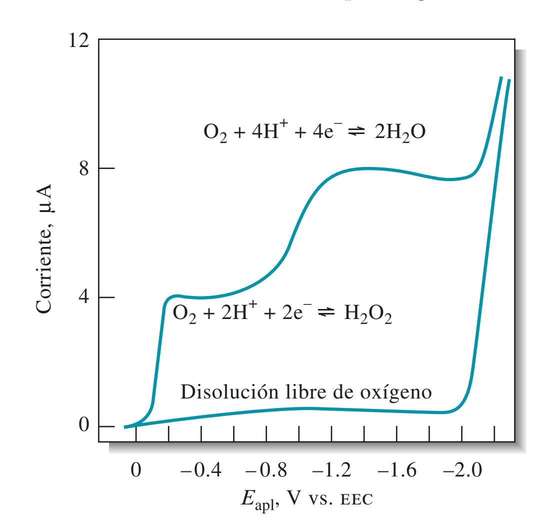


Figura 23.14 Voltamograma para la reducción de oxígeno en una disolución de KCl 0.1 M saturada de aire. La curva inferior es para una disolución de KCl 0.1 M en la que se ha removido el oxígeno por burbujeo de nitrógeno en la disolución.

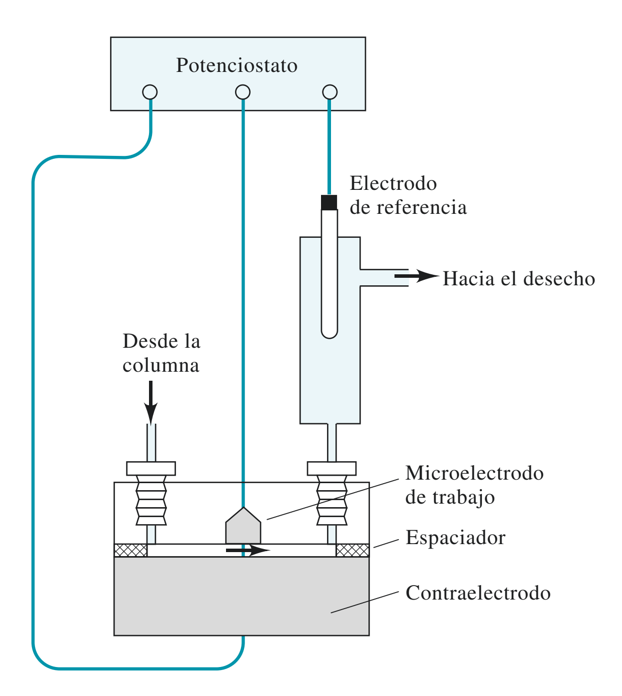


Figura 23.15 Esquema de un sistema voltamétrico para detectar especies electroactivas a medida que eluyen de una columna. El volumen de la celda está determinado por el grosor de la junta.

esquemáticamente en la **figura 23.15**. El electrodo de trabajo en estas celdas está generalmente embembido en la pared de un soporte aislante que está separado del contraelectrodo por un espaciador delgado, como se muestra. El volumen de dicha celda suele ser de 0.1 a 1 μL. Un voltaje que corresponde a la región de la corriente limitante para analitos se aplica entre el electrodo de trabajo y un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata, el cual está localizado hacia abajo del detector. Se presenta una vista expandida de una celda de flujo comercial en la **figura 23.16*a***, la cual muestra claramente la manera en la que se ensambla la celda tipo sándwich, así como la manera en que se mantiene en su lugar mediante un mecanismo de liberación rápida. Un sello de collar en el soporte del contraelectrodo, que está conectado eléctricamente al potenciostato, mantiene al electrodo de referencia en su lugar. En la **figura 23.16*b*** se muestran cinco configuraciones de electrodos de trabajo distintas. Estas configuraciones permiten la optimización de la sensibilidad del detector bajo un gran número de condiciones experimentales. Los soportes del electrodo de trabajo, así como los materiales del electrodo, se describen en la sección 23B.1. Este tipo de aplicación de la voltametría (o amperometría) tiene límites de detección tan bajos como 10^{-9} a 10^{-10} M. En la sección 33A.5 se describe con más detalle la detección voltamétrica para la cromatografía líquida.

Sensores voltamétricos y amperométricos[7]

En la sección 21D se describe la manera en que puede ser incrementada la especificidad de los sensores potenciométricos aplicando capas de reconocimiento molecular en la superficie de los electrodos. En los últimos años se ha realizado mucha investigación dirigida a aplicar los mismos conceptos en los electrodos voltamétricos. Un gran número de sistemas voltamétricos está disponible de manera comercial para la determinación de especies específicas en aplicaciones industriales, biomédicas, ambientales y de investigación. En ocasiones estos dispositivos son llamados electrodos o detectores, pero en realidad son celdas voltamétricas completas, por lo que es mejor referirse a ellos como sensores. En las siguientes secciones se describen dos sensores que están disponibles comercialmente.

[7]Para una descripción de los sensores electroquímicos, véase E. Bakker y Yu Qin, *Anal. Chem.*, **2006**, *78*, 3965, DOI: 10.1021/ac060637m.

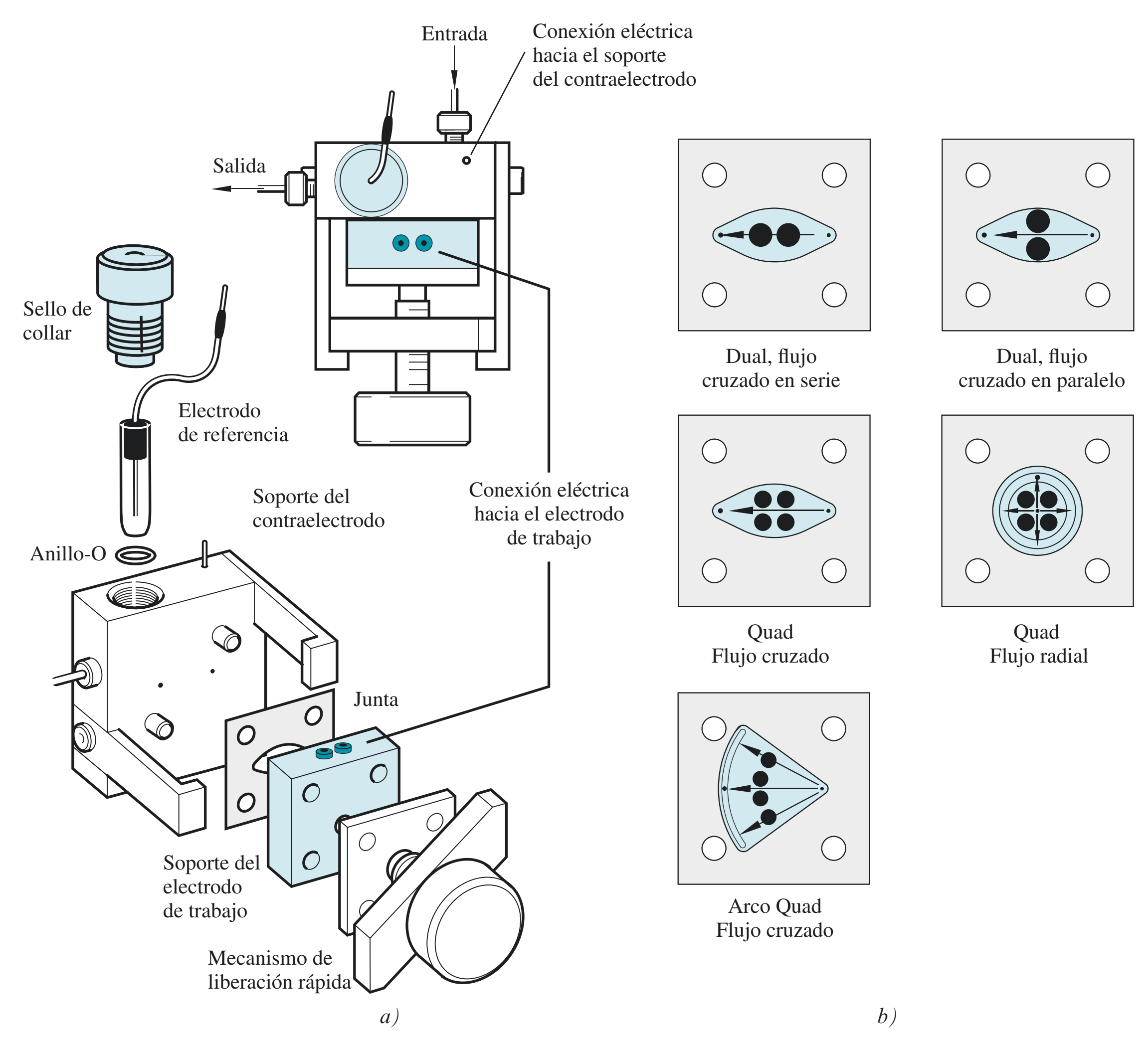


Figura 23.16 *a)* Detalle del ensamblaje de una celda de flujo comercial. *b)* Configuraciones de los soportes del electrodo de trabajo. Las flechas muestran la dirección del flujo en la celda. (Reimpreso con permiso de Bioanalytical Systems, Inc., West Lafayette, IN.)

El sensor de oxígeno tipo Clark se utiliza ampliamente en los laboratorios clínicos para la determinación de O_2 disuelto en la sangre y en otros fluidos corporales.

Sensores de oxígeno. La determinación de oxígeno disuelto en una variedad de ambientes acuosos, como agua de mar, sangre, aguas residuales, efluentes de plantas químicas y suelos, es de gran importancia para la industria, la investigación biomédica y ambiental, y la medicina clínica. Uno de los métodos más comunes y más convenientes para hacer dichas mediciones es con el **sensor de oxígeno tipo Clark**, el cual fue patentado por L. C. Clark, Jr., en 1956.[8] En la **figura 23.17** se muestra un esquema del sensor de oxígeno tipo Clark. La celda consiste en un electrodo de trabajo catódico de disco de platino embebido en un aislante cilíndrico de localización central. Rodeando el extremo inferior de este aislante se encuentra un ánodo de plata en forma de anillo. El aislante tubular y los electrodos están montados dentro de un segundo cilindro que contiene una disolución amortiguada de cloruro de potasio. Una membrana delgada (≈20 μm) reemplazable, permeable al oxígeno y hecha de teflón o polietileno se mantiene en su lugar en el extremo inferior del tubo por un anillo O. El grosor de la disolución electrolítica entre el cátodo y la membrana es de aproximadamente 10 μm.

[8]Para una discusión detallada del sensor de oxígeno tipo Clark, véase M. L. Hitchman, *Measurement of Dissolved Oxiygen*, caps. 3-5, Nueva York: Wiley, 1978.

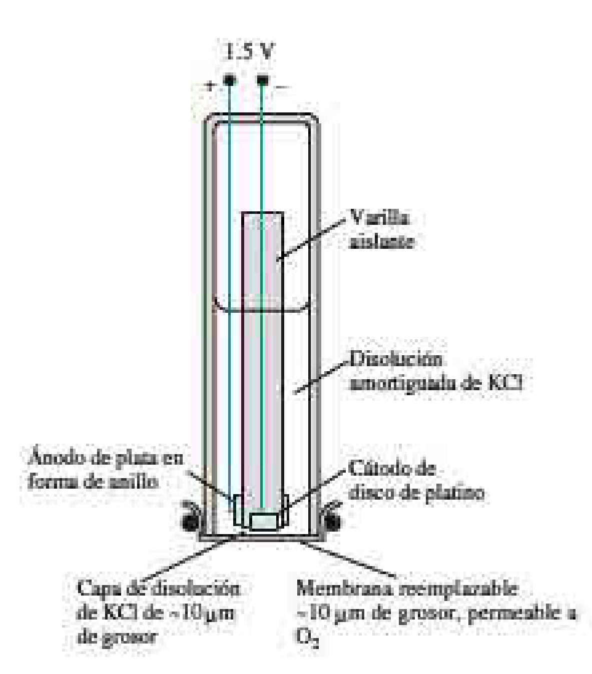


Figura 23.17 Sensor de oxígeno voltamétrico tipo Clark. Reacción catódica: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$. Reacción anódica: $Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(s) + e^-$.

Cuando el sensor de oxígeno se sumerge en una disolución del analito que está en agitación, el oxígeno se difunde a través de la membrana hacia la delgada capa de electrolito de inmediato adyacente al cátodo de disco, donde se difunde hacia el electrodo y es inmediatamente reducido a agua. En contraste con un electrodo hidrodinámico normal, en este caso hay dos procesos de difusión involucrados: uno a través de la membrana y el otro a través de la disolución entre la membrana y la superficie del electrodo. Para que se pueda alcanzar una condición de estado estacionario en un periodo razonable (de 10 a 20 s), el grosor de la membrana y de la película del electrolito deben ser de 20 μm o menos. Bajo estas condiciones, la corriente de estado estacionario que se alcanza está determinada por la velocidad a la que se equilibra la transferencia de oxígeno a través de la membrana.

Los sensores basados en enzimas pueden estar fundamentados en la detección de peróxido, oxígeno o H^+, dependiendo del analito y de la enzima. Los sensores voltamétricos se utilizan para H_2O_2 y para O_2, mientras que el electrodo potenciométrico de pH se utiliza para H^+.

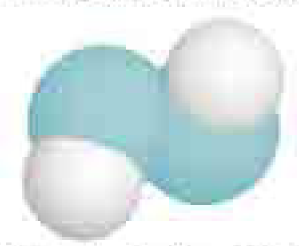
Sensores basados en enzimas. También se encuentra comercialmente un gran número de sensores voltamétricos que están basados en enzimas. Un ejemplo de este tipo de sensores es el sensor de glucosa, el cual es ampliamente utilizado en los laboratorios clínicos para la determinación de rutina de glucosa en sueros sanguíneos. Este dispositivo está construido de manera similar al sensor de oxígeno mostrado en la figura 23.17. La membrana en este caso es más compleja y consta de tres capas. La capa externa es una película de policarbonato que es permeable a la glucosa pero impermeable a proteínas y otros constituyentes de la sangre. La capa intermedia es una enzima inmovilizada, la glucosa oxidasa en este ejemplo. La capa interna es una membrana de acetato de celulosa, que es permeable a moléculas pequeñas, como el peróxido de hidrógeno. Cuando este dispositivo se sumerge en una disolución que contiene glucosa, la glucosa se difunde a través de la membrana externa hacia la enzima inmovilizada, donde ocurre la siguiente reacción catalítica:

$$\text{glucosa} + O_2 \xrightarrow{\text{glucosa oxidasa}} H_2O_2 + \text{ácido glucónico}$$

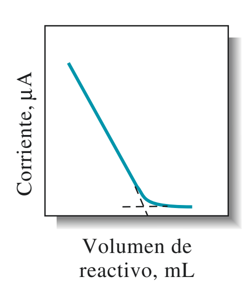
Entonces el peróxido de hidrógeno se difunde a través de la membrana interna hacia la superficie del electrodo, donde es oxidada para producir oxígeno, esto es:

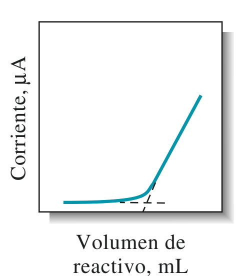
$$H_2O_2 + OH^- \rightarrow O_2 + H_2O + 2e^-$$

La corriente resultante es directamente proporcional a la concentración de glucosa en la disolución del analito.



Modelo molecular del peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno es un agente fuertemente oxidante que desempeña una función importante en los procesos biológicos y ambientales. El peróxido de hidrógeno es producido por medio de reacciones enzimáticas que involucran la oxidación de moléculas de azúcar. Los radicales peróxido pueden producir daños en las células y en los tejidos del cuerpo (véase el artículo 20.2). Estos radicales aparecen en el esmog y pueden atacar moléculas de combustible no quemado en el ambiente.





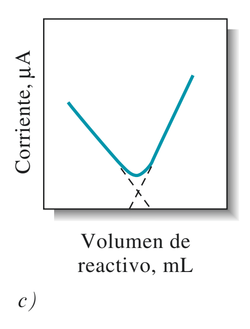


Figura 23.18 Curvas de valoración amperométricas típicas. *a)* El analito se reduce; el reactivo no. *b)* El reactivo se reduce; el analito no. *c)* Tanto el reactivo como el analito se reducen.

Una variación de este tipo de sensor se encuentra comúnmente en los monitores de glucosa caseros que son muy utilizados en la actualidad por los pacientes diabéticos. Este dispositivo es uno de los instrumentos químicos más vendidos en el mundo.

Valoraciones amperométricas

La voltametría hidrodinámica puede ser utilizada para estimar el punto de equivalencia de una valoración siempre y cuando uno de los reactivos o productos de la reacción involucrada se oxide o reduzca en un electrodo de trabajo. En este caso, la corriente a un potencial fijo en la región de corriente limitante se mide en función del volumen de reactivo o en función del tiempo si el reactivo es generado por un proceso coulombimétrico de corriente constante. Las gráficas de los datos a ambos lados del punto de equivalencia son líneas rectas con distintas pendientes; el punto final se establece extrapolando la intersección de estas líneas.[9]

Las curvas de valoración amperométricas generalmente toman una de las formas mostradas en la **figura 23.18**. La figura 23.18*a* representa una valoración en la que el analito reacciona con el electrodo de trabajo, pero el reactivo no. La figura 23.18*b* es una valoración típica en la que el reactivo reacciona en el electrodo de trabajo, mientras que el analito no. La figura 23.18*c* corresponde a la valoración en la cual tanto el analito como el titulante reaccionan en el electrodo de trabajo.

Hay dos tipos de sistemas de electrodos amperométricos. Uno utiliza un solo electrodo polarizable acoplado a una referencia, mientras que el otro utiliza un par de electrodos de estado sólido idénticos sumergidos en una disolución agitada. Para el primero, el electrodo de trabajo es generalmente un electrodo rotatorio de platino que se construye pegando un alambre de platino en el exterior de un tubo de vidrio que está conectado a un agitador motorizado.

Las valoraciones amperométricas en las que únicamente hay un electrodo indicador se utilizan, con una excepción notable, en valoraciones en las cuales el producto es un precipitado o un complejo estable. Los reactivos precipitantes incluyen el nitrato de plata para los iones haluro, el nitrato de plomo para el ion sulfato y varios reactivos orgánicos, como la 8-hidroxiquinolina, la dimetilglioxima y el cupferrón, para varios iones metálicos que se pueden reducir en los electrodos de trabajo. Varios iones metálicos también han sido determinados por valoraciones con disoluciones estándar de EDTA (ácido etilendiaminotetraacético). La excepción que se mencionó anteriormente involucra las valoraciones de compuestos orgánicos, como algunos tipos de fenoles, aminas aromáticas y olefinas; hidrazina; y arsénico(III) y antimonio(III) con bromo. El bromo casi siempre se genera coulombimétricamente. También se forma añadiendo una disolución estándar de bromato de potasio a una disolución ácida del analito que también contiene un exceso de bromuro de potasio. El bromo se forma en el medio ácido mediante la reacción:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

Este tipo de valoración se ha llevado a cabo con un electrodo rotatorio de platino o con electrodos gemelos de platino. No hay ninguna corriente previa al punto de equivalencia; después del punto de equivalencia hay un rápido incremento en la corriente debido a la reducción electroquímica del exceso de bromo.

Utilizar un par de electrodos metálicos idénticos para establecer el punto de equivalencia en las valoraciones amperométricas tiene dos ventajas: la simpleza del equipo y el hecho de que no es necesario comprar o preparar y darle mantenimiento a un electrodo de referencia. Este tipo de sistema se ha incorporado en instrumentos diseñados para la determinación automática de rutina de especies sencillas, usualmente con un reactivo generado

[9] S. R. Crouch y F. J. Holler, *Applications of Microsoft Excel® in Analytical Chemistry*, 2a. ed., Belmont, CA: Brooks/Cole, 2014, cap. 11.

de manera coulombimétrica. Es común utilizar un instrumento de este tipo para la determinación automática de cloro en muestras de suero, sudor, extractos de tejido, pesticidas y productos alimenticios. El reactivo en este sistema es el ion plata generado de manera coulombimétrica a partir de un ánodo de plata. Se aplica un voltaje de aproximadamente 0.1 V entre un par de electrodos gemelos de plata que sirven como sistema indicador. Cerca del punto de equivalencia en la valoración del ion cloruro prácticamente no hay corriente, ya que no hay especies electroactivas presentes en la disolución. Debido a esto, no hay transferencia de electrones en el cátodo y el electrodo está completamente polarizado. Note que el ánodo no está polarizado debido a que la reacción:

$$Ag \rightleftharpoons Ag^{+} + e^{-}$$

ocurre en presencia de un reactivo catódico apropiado o despolarizador.

Después del punto de equivalencia, el cátodo está despolarizado debido a que hay iones plata presentes. Estos iones reaccionan para producir plata:

$$Ag^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Ag$$

Esta semirreacción y la correspondiente oxidación de plata en el ánodo producen una corriente cuya magnitud, al igual que en otros métodos amperométricos, es directamente proporcional a la concentración del reactivo en exceso. Por lo tanto, la curva de valoración es similar a la que se muestra en la figura 23.18*b*. En el titulante automático que se acaba de mencionar, un circuito electrónico capta la detección amperométrica de la señal de corriente y apaga el generador de corriente coulombimétrico. Así, la concentración de cloruro se calcula a partir de la magnitud de la corriente de valoración y el tiempo de generación. El instrumento tiene un intervalo de 1 a 999.9 mM Cl^{-} por litro, una precisión de 0.1% y una exactitud de 0.5%. Los tiempos de valoración típicos son de aproximadamente 20 s.

El método más común para la detección del punto final de la valoración de Karl Fischer para la determinación de agua (véase la sección 20C.5) es el método amperométrico con electrodos polarizados duales. Varios fabricantes ofrecen instrumentos completamente automatizados que pueden ser utilizados para llevar a cabo estas valoraciones. Un método de detección del punto final muy relacionado para las valoraciones por el método de Karl Fischer mide la diferencia de potencial entre dos electrodos idénticos a través de los cuales se pasa una pequeña corriente constante.

Electrodos rotatorios

Para llevar a cabo estudios teóricos de reacciones de oxidación/reducción, es de interés conocer cómo es afectada la k_A en la ecuación 23.6 por la hidrodinámica del sistema. Un método común para obtener una descripción rigurosa del flujo hidrodinámico en una disolución agitada se basa en las mediciones llevadas a cabo con un electrodo de disco rotatorio (EDR), como el que se ilustra en las **figuras 23.19*a*** y **23.19*b***. Cuando el electrodo de disco se rota rápidamente, el patrón de flujo mostrado por las flechas en la figura se establece. En la superficie del disco, el líquido se mueve horizontalmente desde el centro del dispositivo, produciendo un flujo axial ascendente para reponer el líquido desplazado. Un tratamiento riguroso de la hidrodinámica es posible en este caso[10] y lleva a la *ecuación de Levich*:[11]

$$i_l = 0.62nFAD\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c_A \qquad (23.15)$$

Los términos n, F, A y D en esta ecuación tienen el mismo significado que en la ecuación 23.5, ω es la velocidad angular del disco en radianes por segundo y ν es la *viscosidad*

[10] A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2a. ed., Nueva York: Wiley, 2001, pp. 335-39.
[11] V. G. Levich, *Acta Physicochimica URSS*, **1942**, *17*, 257.



Figura 23.19 *a)* Vista lateral de un electrodo de disco rotatorio que muestra el patrón de flujo de la disolución. *b)* Vista inferior de un electrodo de disco. *c)* Fotografía de un EDR comercial. (Fotografía cortesía de Bioanalytical Systems, Inc., W. Lafayette, IN.) *d)* Vista inferior de un electrodo de anillo-disco.

cinemática en centímetros cuadrados por segundo, que es la relación de la viscosidad de la disolución con su densidad. Los voltamogramas para sistemas reversibles generalmente tienen la forma ideal mostrada en la figura 23.5. Se han realizado numerosos estudios sobre la cinética y los mecanismos de reacciones electroquímicas con electrodos de disco rotatorio. Un experimento común con el EDR es el estudio de la dependencia de i_l en $\omega^{1/2}$. Una gráfica de i_l frente a $\omega^{1/2}$ se conoce como *gráfica de Levich*, y las desviaciones de la relación lineal comúnmente indican limitaciones cinéticas en el proceso de transferencia de electrones. Por ejemplo, si i_l se hace independiente de ω a valores grandes de $\omega^{1/2}$, la corriente no está limitada por el transporte de masa de las especies electroactivas a la superficie del electrodo; en cambio, la velocidad de la reacción es el factor limitante. Los EDR, como el versátil modelo comercial mostrado en la **figura 23.19*c***, han provocado un creciente interés en los últimos años debido a su utilidad para llevar a cabo estudios analíticos fundamentales y cuantitativos; al mismo tiempo, el interés por el electrodo de mercurio goteante (polarografía) ha disminuido. La detección mediante EDR con un electrodo de película de mercurio se conoce como *pseudopolarografía.*

El *electrodo de anillo-disco rotatorio* es un electrodo de disco rotatorio modificado que es útil para estudiar algunas reacciones de electrodos; tiene poco uso en el análisis. La **figura 23.19*d*** muestra que un electrodo de anillo-disco contiene un segundo electrodo en forma de anillo que está eléctricamente aislado del centro del disco. Después de que se genera una especie electroactiva en el disco, dicha especie es arrastrada mas allá del anillo, donde experimenta una segunda reacción electroquímica. La **figura 23.20** muestra los voltamogramas para un experimento de anillo-disco típico. La figura 23.20*a* muestra el voltamograma para la reducción de oxígeno a peróxido de hidrógeno en el electrodo de disco. La figura 23.20*b* muestra el voltamograma *anódico* para la oxidación del peróxido de hidrogeno a medida que fluye más allá el electrodo de anillo. Note que, cuando el potencial del electrodo de disco se vuelve lo suficientemente negativo para que el producto de la reducción sea hidróxido en lugar de peróxido de hidrógeno, la corriente en el electrodo de anillo disminuye a cero. Los estudios de este tipo proporcionan mucha información útil sobre los mecanismos y los intermediarios en las reacciones electroquímicas.

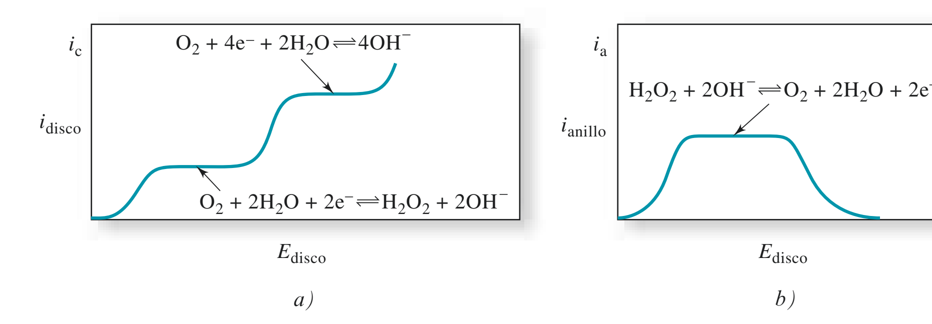


Figura 23.20 Corriente de disco *a)* y anillo *b)* para la reducción de oxígeno en un electrodo de anillo-disco rotatorio. (Tomado de P. T. Kissinger y W. R. Heineman, eds., Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, 2a. ed., Nueva York: Marcel Dekker, 1996, p. 117. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, por KISSINGER, PETER T., HEINEMAN, WILLIAM R. Copyright 1996 Reproducido con permiso de TAYLOR & FRANCIS GROUP LLC-BOOKS en el formato de libro de texto vía Copyright Clearance Center.)

Resumen de hoja de cálculo Las valoraciones amperométricas son tratadas en el ejercicio final del capítulo 11 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.* Una valoración amperométrica para la determinación de oro en una muestra de un mineral. Las curvas de valoración que constan de dos segmentos lineales se extrapolan para encontrar el punto final.

23D POLAROGRAFÍA

La polarografía de barrido lineal fue el primer tipo de voltametría que se descubrió y se utilizó. Es diferente de la voltametría hidrodinámica en dos maneras significativas. Primero, esencialmente no hay convección o migración, y segundo, se utiliza un electrodo de mercurio goteante (EMG), mostrado en la figura 23.3*e*, como electrodo de trabajo. Debido a que no hay convección, las corrientes polarográficas limitantes son controladas únicamente por la difusión. Sin embargo, en comparación con la voltametría hidrodinámica, las corrientes polarográficas limitantes están en un orden de magnitud similar o más pequeño debido a que la convección está ausente en la polarografía.[12]

Las corrientes polarográficas están controladas únicamente por difusión, no por convección.

Corrientes polarográficas

La corriente en una celda que contiene un electrodo de mercurio goteante (EMG) experimenta fluctuaciones periódicas que corresponden a la frecuencia de liberación de las gotas. A medida que una gota se desprende del capilar, la corriente cae a cero, como se muestra en la **figura 23.21**. A medida que el área de superficie de una nueva gota aumenta, también lo hace la corriente. La corriente de difusión es tomada generalmente como el máximo de las fluctuaciones de corriente. En referencias bibliográficas antiguas, se medía la *corriente promedio* debido a que los instrumentos respondían lentamente y acentuaban las oscilaciones. Como muestran las líneas rectas en la figura 23.21, algunos polarógrafos modernos tienen filtros electrónicos que permiten determinar la corriente máxima o la corriente promedio si la velocidad de goteo *t* es reproducible. Observe el efecto de las gotas irregulares en la parte superior de la curva, causada probablemente por la vibración del aparato.

Polarogramas

La figura 23.21 muestra un polarograma para una disolución que tiene KCl 1.0 M y 3×10^{-4} M de ion plomo. La onda polarográfica surge de $Pb^{2+} + 2e^- + Hg \rightleftharpoons Pb(Hg)$, donde Pb(Hg) representa el plomo elemental disuelto en mercurio para formar una amalgama. El incremento pronunciado en la corriente de aproximadamente −1.2 V en el polarograma es provocado por la reducción de iones hidrógeno para producir hidrógeno. Si se examina el polarograma a la izquierda de la onda, se puede encontrar que hay una pequeña corriente, llamada **corriente residual**, en la celda incluso cuando los iones plomo

La **corriente residual** en polarografía es la pequeña corriente que se observa en la ausencia de especies electroactivas.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

[12]Algunas referencias que tratan sobre polarografía incluyen A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods,* 2a. ed., cap. 7, pp. 261-304, Nueva York: Wiley, 2001; *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry,* 2a. ed., P. T. Kissinger y W. R. Heineman, ed., Nueva York: Marcel Dekker, 1996, pp. 444-461.

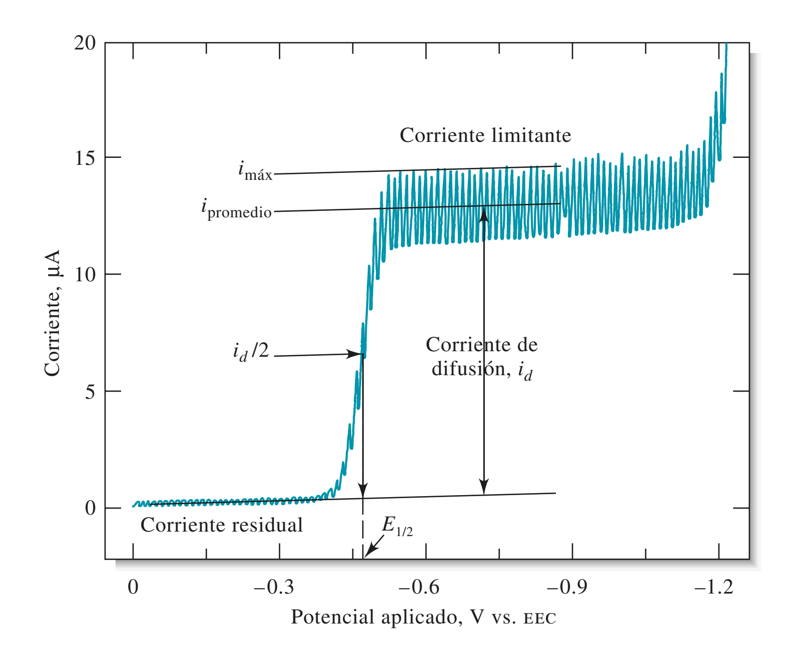


Figura 23.21 Polarograma para una disolución que tiene KCl 1 M y Pb^{2+} 3×10^{-4} M.

La **corriente de difusión** es la corriente limitante que se observa en polarografía cuando la corriente está limitada únicamente por la velocidad de difusión a la superficie del electrodo de gota de mercurio.

no están siendo reducidos. Note la línea recta que está dibujada a través de la corriente residual y que se extrapola hacia la derecha por debajo de la onda polarográfica. Esta extrapolación permite la determinación de la **corriente de difusión**, como se muestra en la figura y se discute en el siguiente párrafo.

Como en la voltametría hidrodinámica, las corrientes limitantes se observan cuando la magnitud de la corriente está limitada por la velocidad a la que el analito puede ser llevado a la superficie del electrodo. Sin embargo, en polarografía el único mecanismo de transporte de masa es la difusión. Por esta razón, las corrientes limitantes polarográficas usualmente se denominan corrientes de difusión y se designan con el símbolo i_d. Como se muestra en la figura 23.21, la corriente de difusión es la diferencia entre la máxima corriente limitante (o promedio) y la corriente residual. La corriente de difusión es directamente proporcional a la concentración de analito en la disolución mayor, como se muestra a continuación.

La corriente de difusión en polarografía es proporcional a la concentración de analito.

Corriente de difusión en el electrodo de mercurio goteante

Para derivar una ecuación para las corrientes de difusión polarográficas se debe tomar en cuenta la velocidad de crecimiento del electrodo esférico, la cual está relacionada con el tiempo de goteo en t segundos y la velocidad del flujo de mercurio a través del capilar m en mg/s y el coeficiente de difusión del analito D en cm^2/s. Estas variables se consideran en la ecuación de Ilkovic:

En polarografía, las corrientes generalmente se registran en microamperes. La constante 708 en la ecuación 23.16 posee unidades tales que cuando (i_d) está en microamperes, D está en cm^2/s, m está en mg/s, t está en s y la concentración c está en milimoles por litro.

$$(i_d)_{máx} = 708\, nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c \qquad (23.16)^{13}$$

donde $(i_d)_{máx}$ es la corriente de difusión máxima en µA y c es la concentración del analito en mM.

Corrientes residuales

La **figura 23.22** muestra una curva de corriente residual (obtenida con una elevada sensibilidad) para una disolución de HCl 0.1 M. Esta corriente tiene dos fuentes. La primera es la reducción de las impurezas traza que están inevitablemente presentes en la disolución del blanco. Los agentes que contribuyen incluyen pequeñas cantidades de oxígeno disuelto, iones de metales pesados del agua destilada e impurezas presentes en la sal que se utiliza como electrolito de soporte.

[13] Si la corriente de difusión promedio se mide en vez del máximo, la constante 708 en la ecuación de Ilkovic se vuelve 607 debido a que $(i_d)_{promedio} = 6/7\,(i_d)_{máx}$.

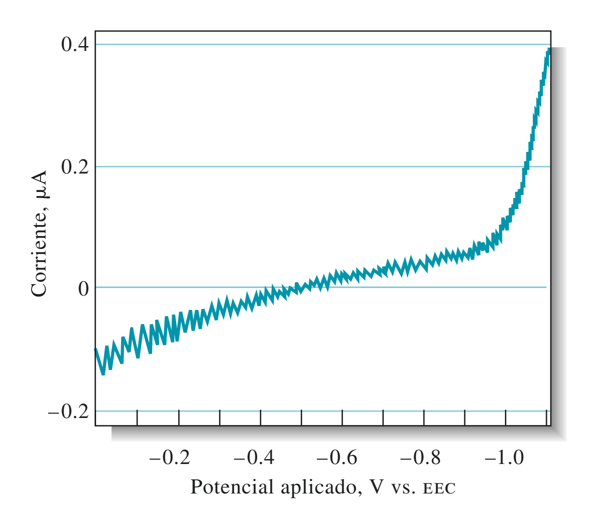


Figura 23.22 Corriente residual para una disolución HCl 0.1 M.

El segundo componente de la corriente residual es conocido como **corriente de carga** o **capacitiva** y es el resultado del flujo de electrones que cargan a las gotas de mercurio con respecto a la disolución; esta corriente puede ser tanto positiva como negativa. A potenciales más negativos que −0.4 V, un exceso de electrones de la fuente de corriente directa provee a la superficie de cada gota con una carga negativa. Este exceso de electrones es transportado con la gota cuando cae. Dado que cada gota nueva se carga mientras se forma, esto trae como resultado una corriente pequeña y continua. Cuando se aplican potenciales menos negativos que −0.4 V, el mercurio tiende a ser positivo con respecto a la disolución. Por lo tanto, a medida que se forma cada gota, los electrones son repelidos de la superficie hacia el interior del mercurio, y el resultado es una corriente negativa. A aproximadamente −0.4 V, la superficie del mercurio carece de carga, y la corriente de carga es cero. Este potencial es llamado **potencial de carga cero**. La corriente de carga es un tipo de **corriente no farádica** en el sentido de que la carga es llevada a través de una interfaz electrodo/disolución sin un proceso de oxidación/reducción asociado.

Una **corriente farádica** en una celda electroquímica es la corriente que resulta de un proceso de oxidación/reducción. Una **corriente no farádica** es una corriente de carga que se produce debido a que la gota de mercurio se está expandiendo y debe ser cargada al potencial de electrodo. Cargar la doble capa es similar a cargar un capacitor.

En última instancia, la exactitud y la sensibilidad del método polarográfico dependen de la magnitud de la corriente residual no farádica y de la exactitud con que se puede determinar la corrección para este efecto. Por estas y otras razones mencionadas anteriormente, la polarografía es cada vez menos importante, mientras que la voltametría y la amperometría en electrodos de trabajo distintos al electrodo de mercurio goteante han crecido a pasos agigantados en las últimas tres décadas.

Resumen de hoja de cálculo La polarografía se estudia en el ejercicio de voltametría en el capítulo 11 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.* Primero se construye una curva de calibración polarográfica. Después se hace una determinación exacta del potencial de onda media. Finalmente, se determinan la constante de formación y la fórmula de un complejo a partir de datos polarográficos.

23E VOLTAMETRÍA CÍCLICA[14]

En la *voltametría cíclica* (VC), la respuesta de corriente de un pequeño electrodo estacionario en una disolución no agitada se excita por medio de una onda triangular de voltaje, como la que se muestra en la **figura 23.23**. En este ejemplo, primero se varía el potencial

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

[14]Para revisiones breves, véase P. T. Kissinger y W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.*, **1983**, 60, 702, DOI: 10.1021/ed060p702; D. H. Evans, K. M. O'Connel, T. A. Petersen y M. J. Kelly, *J. Chem. Educ.*, **1983**, *60*, 290, DOI: 10.1021/ed060p290.

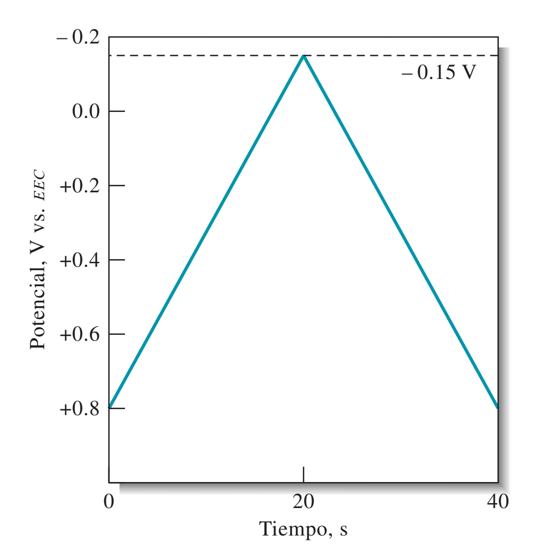


Figura 23.23 Señal de excitación voltamétrica cíclica.

de forma lineal desde +0.8 V hasta −0.15 V contra un electrodo saturado de calomelanos. Cuando se alcanza el extremo de −0.15 V, la dirección del barrido se revierte y el potencial regresa a su valor original de +0.8 V. La velocidad de barrido en ambas direcciones es de 50 m V/s. Este ciclo de excitación generalmente se repite varias veces. Los extremos de voltaje en los cuales ocurre la inversión (en este caso, −0.15 y +0.8 V) son llamados *potenciales de cambio.* El intervalo de potenciales de cambio que se escoge para un experimento dado es aquel en que ocurre la oxidación o la reducción controlada por la difusión de uno o más analitos. La dirección del barrido inicial puede ser negativa, como se muestra, o positiva, dependiendo de la composición de la muestra (un barrido en dirección de potenciales más negativos se denomina *barrido directo*, mientras que uno en la dirección opuesta es llamado *barrido inverso).* Generalmente, la duración de los ciclos va de 1 ms o menos a 100 s o más. En este ejemplo, la duración del ciclo es de 40 s.

La **figura 23.24*b*** muestra la respuesta de corriente cuando una disolución que contiene 6 mM de $K_3Fe(CN)_6$ y KNO_3 1 M se somete a la señal de excitación cíclica mostrada en las figuras 23.23 y 23.24*a*. El electrodo de trabajo utilizado fue un electrodo estacionario de platino cuidadosamente pulido, y el electrodo de referencia fue un electrodo saturado de calomelanos. En el potencial inicial de +0.8 V se observa una pequeña corriente anódica, la cual disminuye inmediatamente a cero a medida que se continúa el barrido. La corriente inicial negativa surge de la oxidación del agua para producir oxígeno (en potenciales más positivos, esta corriente aumenta rápidamente y se hace bastante grande a aproximadamente +0.9 V). No se observa ninguna corriente entre los potenciales de +0.7 y +0.4 V debido a que no hay especies oxidables o reducibles presentes en este intervalo de potenciales. Cuando el potencial se hace menos positivo que +0.4 V, se empieza a desarrollar una corriente catódica (punto *B*) debido a la reducción del ion hexacianoferrato(III) al ion hexacianoferrato(II). La reacción en el cátodo es, por lo tanto:

$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$$

Un incremento rápido en la corriente ocurre en la región de *B* a *D* a medida que la concentración en superficie de $Fe(CN)_6^{3-}$ se hace cada vez más pequeña. La corriente en el pico está formada por dos componentes. Uno es el avance inicial de la corriente requerido para ajustar la concentración en la superficie del reactivo a su concentración de equilibrio como está dado por la ecuación de Nernst. El segundo es la corriente normal controlada por difusión. La primera corriente decae rápidamente después (puntos *D* a *F*) a medida que la capa de difusión se extiende cada vez más lejos de la superficie del electrodo (véase

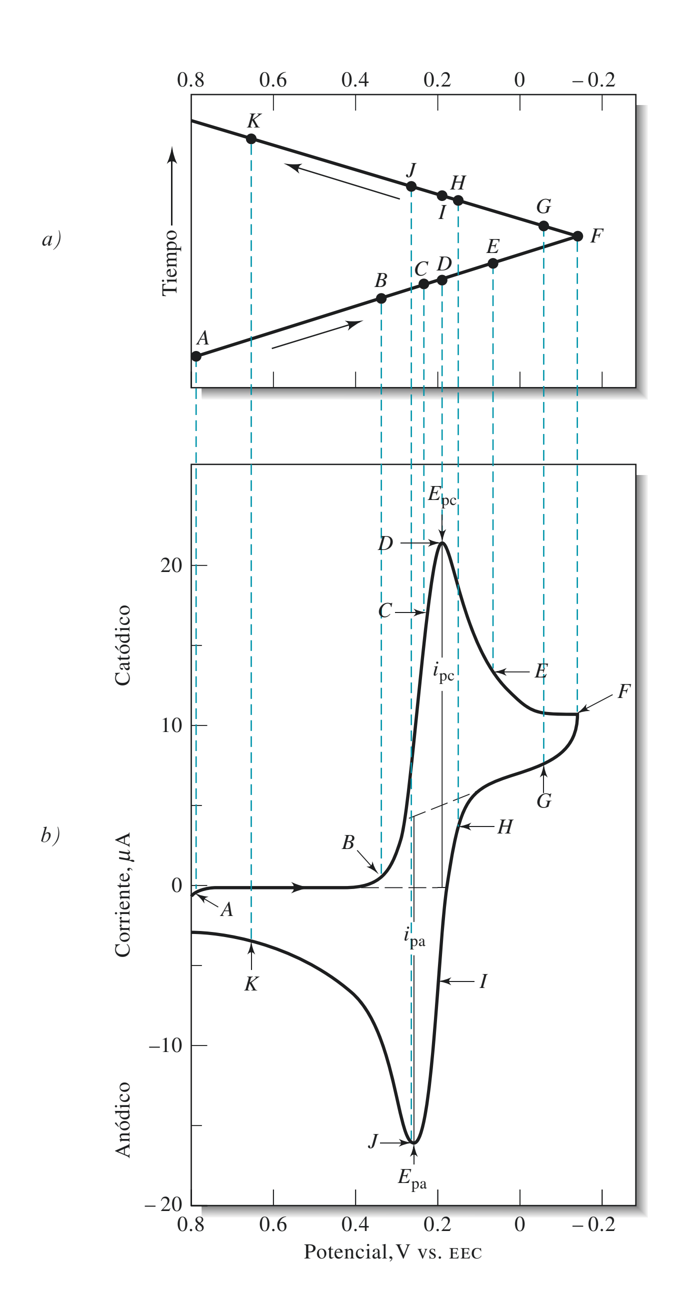


Figura 23.24 *a)* Forma de onda de potencial frente a tiempo. *b)* Voltamograma cíclico para una disolución que contiene 6.00 mM de $K_3Fe(CN)_6$ y KNO_3 1.0 M. (Reimpreso y adaptado con permiso de P. T. Kissinger y W. H. Heineman, *J. Chem. Educ.*, **1983**, *60*, 702, DOI: 10.1021/ed060p702. Copyright © 1983; Division of Chemical Education, Inc. Copyright 1983 American Chemical Society.)

también la figura 23.8*b*). En el punto $F(-0.15\text{ V})$, la dirección de barrido se invierte. La corriente, sin embargo, sigue siendo catódica aunque el barrido va hacia potenciales más positivos debido a que los potenciales todavía son lo suficientemente negativos como para provocar la reducción del $Fe(CN)_6^{3-}$. A medida que el potencial cambia en dirección positiva, la reducción de $Fe(CN)_6^{3-}$ eventualmente se detiene, y la corriente se hace cero y después se vuelve anódica. La corriente anódica es el resultado de la reoxidación del $Fe(CN)_6^{4-}$ que se ha acumulado cerca de la superficie durante el barrido directo. Esta corriente anódica alcanza un pico y posteriormente disminuye a medida que el $Fe(CN)_6^{4-}$ acumulado es utilizado por la reacción anódica.

Algunas variables importantes en el voltamograma cíclico son el potencial de pico catódico E_{pc}, el potencial de pico anódico E_{pa}, la corriente de pico catódica i_{pc} y la corriente de pico anódica i_{pa}. Las definiciones y la medición de estos parámetros se ilustra en la figura 23.24. Para una reacción de electrodo reversible, las corrientes de pico anódica y catódica son aproximadamente iguales en valor absoluto pero de signo

opuesto. Para una reacción de electrodo reversible a 25 °C, se espera que la diferencia de potenciales pico, ΔE_p, sea:

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = 0.0592/n \tag{23.17}$$

donde n es el número de electrones involucrados en la semirreacción. La irreversibilidad debida a la lenta cinética de transferencia de electrones provoca que ΔE_p exceda el valor esperado. Cuando una reacción de transferencia de electrones parece reversible a bajas velocidades de barrido, aumentar la velocidad de barrido podría provocar un aumento en los valores de ΔE_p, lo cual es una señal inequívoca de irreversibilidad. Por lo tanto, para detectar cinéticas de transferencia de electrones lentas y obtener constantes de velocidad, ΔE_p se mide a diferentes velocidades de barrido.

La información cuantitativa se obtiene a partir de la ecuación de Randles-Sevcik, que a 25 °C es:

$$i_p = 2.686 \times 10^5 n^{3/2} AcD^{1/2} v^{1/2} \tag{23.18}$$

donde i_p es la corriente pico en amperes, A es el área del electrodo en cm^2, D es el coeficiente de difusión en cm^2/s, c es la concentración en mol/cm^3 y v es la velocidad de barrido en V/s. La VC ofrece una manera de determinar los coeficientes de difusión cuando se conocen la concentración, el área del electrodo y la velocidad de barrido.

Estudios fundamentales

El uso primario de la VC es como herramienta para estudios fundamentales y de diagnóstico que proporcionan información cualitativa sobre procesos electroquímicos bajo diversas condiciones. Como ejemplo, considere el voltamograma cíclico para el insecticida agrícola paratión que se muestra en la **figura 23.25**.[15] En este ejemplo, los potenciales de conmutación fueron de aproximadamente −1.2 V y +0.3 V. Sin embargo, el barrido

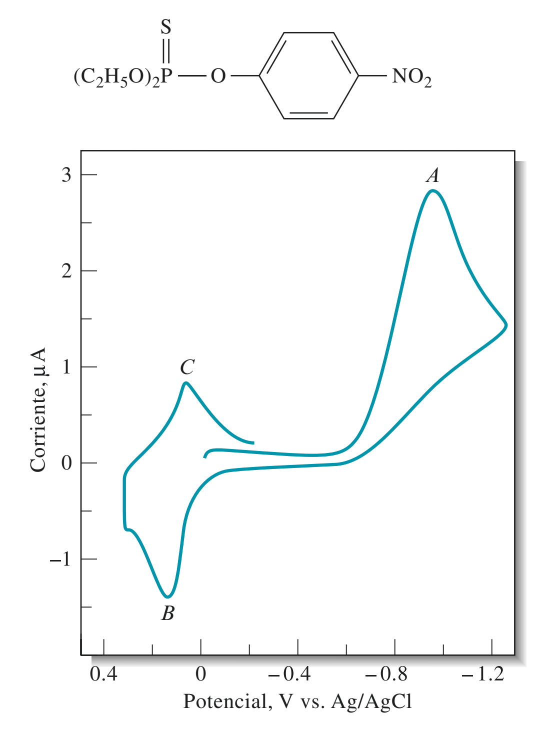


Figura 23.25 Voltamograma cíclico del insecticida paratión en una disolución amortiguadora a pH 5 de acetato de sodio 0.5 M en etanol al 50%. Electrodo de gota colgante de mercurio. Velocidad de barrido: 200 mV/s. (W. R. Heineman y P. T. Kissinger, *Amer. Lab.*, **1982** (11) 34, Copyright 1982. Reimpreso con permiso de CompareNetworks, Inc.)

[15] La descripción y el voltamograma fueron tomados de W. R. Heineman y P. T. Kissinger, *Amer. Lab.*, **1982** (11), 29.

directo inicial comenzó a 0.0 V y no a +0.3 V. Se pueden observar tres picos. El primero es el pico catódico (*A*) y es el resultado de la reducción de cuatro electrones del paratión para producir un derivado de la hidroxilamina:

$$\phi NO_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow \phi NHOH + H_2O \tag{23.19}$$

El pico anódico en *B* surge de la oxidación de la hidroxilamina a un derivado nitroso durante el barrido inverso. La reacción del electrodo es:

$$\phi NHOH \rightarrow \phi NO + 2H^+ + 2e^- \tag{23.20}$$

El pico catódico en *C* es el resultado de la oxidación del compuesto nitroso a hidroxilamina, como se muestra con la ecuación:

$$\phi NO + 2e^- + 2H^+ \rightarrow \phi NHOH \tag{23.21}$$

Los voltamogramas cíclicos para muestras auténticas de los dos intermediarios confirmaron la identidad de los compuestos responsables de los picos *B* y *C*.

La vc es ampliamente utilizada como herramienta de investigación en las áreas de la química orgánica e inorgánica. Muchas veces es la primera técnica seleccionada para explorar sistemas que posiblemente contienen especies electroactivas. Por ejemplo, la vc se utiliza comúnmente para estudiar el comportamiento de electrodos modificados y de nuevos materiales sospechosos de ser electroactivos. Los voltamogramas cíclicos revelan la presencia de intermediarios en reacciones de oxidación/reducción (para un ejemplo, véase la figura 23.25). Los electrodos de platino se utilizan comúnmente en vc. Para potenciales negativos, se pueden utilizar electrodos de película de mercurio. Otros materiales muy populares para la fabricación de electrodos de trabajo incluyen carbono vidriado, pasta de carbono, grafito, oro, diamante y recientemente nanotubos de carbono.

Los picos de corriente en vc son directamente proporcionales a la concentración del analito. Aunque no es común utilizar los picos de corriente de vc en el trabajo analítico de rutina, de vez en cuando aparecen este tipo de aplicaciones en diversas fuentes bibliográficas, y cada vez aparecen con mayor frecuencia.

23F VOLTAMETRÍA DE PULSO

Para la década de 1960, la voltametría de barrido lineal había dejado de ser una herramienta analítica importante en la mayoría de los laboratorios. La razón de esto no fue únicamente la aparición de muchos métodos espectroscópicos más convenientes, sino también las desventajas inherentes del método, entre las cuales están la lentitud, la poca conveniencia de los aparatos empleados y, en particular, los límites pobres de detección. Muchas de estas limitaciones fueron superadas por el desarrollo de métodos de pulso. A continuación se describen las dos técnicas de pulso más importantes: la **voltametría de pulso diferencial** y la **voltametría de onda cuadrada**. La idea detrás de estos métodos voltamétricos de pulso es medir la corriente en el momento en que la diferencia entre la curva farádica deseada y la corriente de carga que interfiere es grande.

❮ El límite de detección para la polarografía clásica es de aproximadamente 10^{-5} M. Las determinaciones de rutina usualmente involucran concentraciones en el intervalo de mM.

23F.1 Voltametría de pulso diferencial

La **figura 23.26** muestra las dos señales de excitación que se utilizan con mayor frecuencia en los instrumentos comerciales para voltametría de pulso diferencial. El primero (véase la figura 23.26*a*), que se utiliza comúnmente en instrumentos análogos, se obtiene sobreponiendo un pulso periódico y un barrido lineal. La segunda forma de onda (véase la figura 23.26*b*), que se utiliza típicamente en instrumentos digitales, es la suma de un pulso y

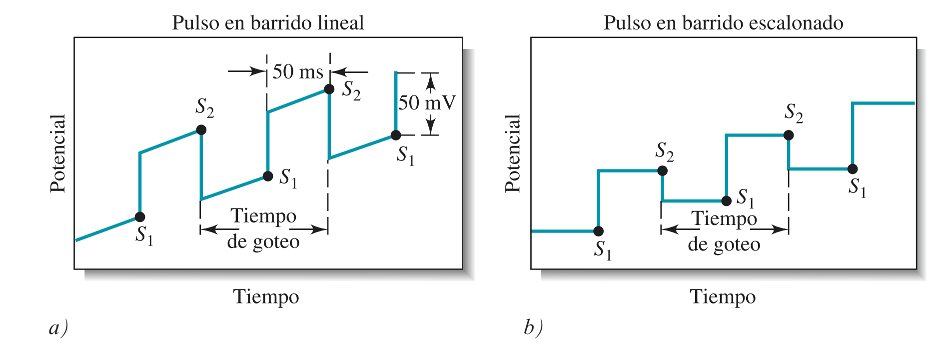


Figura 23.26 Señales de excitación para la voltametría de pulso diferencial.

una señal escalonada. En ambos casos, un pulso pequeño, por lo general de 50 mV, se aplica durante los últimos 50 ms del tiempo de vida del periodo de la señal de excitación.

Como se muestra en la figura 23.26, se realizan dos mediciones de corriente de manera alternada: una (en S_1), que se realiza 16.7 ms antes del pulso de corriente directa, y otra para 16.7 ms (en S_2) al final del pulso. La diferencia de corriente por pulso (Δi) se registra en función del voltaje de excitación que aumenta de manera lineal. Esto da como resultado una curva diferencial, que consiste en un pico (véase la **figura 23.27**) cuya altura es directamente proporcional a la concentración. Para una reacción reversible, el pico de potencial es casi igual al potencial estándar para la semirreacción.

Los voltamogramas derivativos producen picos que son convenientes para la identificación cualitativa de analitos con base en el potencial del pico, E_{pico}.

Los límites de detección para la polarografía de pulso diferencial son dos o tres órdenes de magnitud menores que para la polarografía clásica.

Una ventaja de los voltamogramas de tipo derivativo es que se pueden observar los máximos de los picos individuales para sustancias que tienen potenciales de onda media que son diferentes por solo 0.04 a 0.05 V; en contraste, la voltametría clásica y la de pulso normal requieren una diferencia de potencial de aproximadamente 0.2 V para resolver las ondas. Más aún, la voltametría de pulso diferencial aumenta la sensibilidad de la voltametría. Por lo general, la voltametría de pulso diferencial produce picos bien definidos a un nivel de concentración que es 2×10^{-3} que para la onda voltamétrica clásica. Note también que la escala de corriente para Δi está en nanoamperes. Generalmente, los límites de detección con la voltametría de pulso diferencial son dos o tres órdenes de magnitud menores que aquellos para la voltametría clásica y se encuentran en el intervalo de 10^{-7} a 10^{-8} M.

La mayor sensibilidad de la voltametría de pulso diferencial se puede atribuir a dos fuentes. La primera es el incremento de la corriente farádica y la segunda es una disminución en la corriente de carga no farádica. Para describir este incremento hay que considerar los eventos que deben ocurrir en la capa superficial alrededor de un electrodo a medida que es aumentado 50 mV de manera repentina. Si una especie electroactiva está presente en esta capa, habrá un incremento de corriente que disminuirá la concentración de reactivo a la concentración requerida por el nuevo potencial (véase la figura 23.7*b*). A medida que se alcanza la concentración del equilibrio para dicho potencial, la corriente decae hasta un nivel suficiente para contrarrestar la difusión, esto es, a la corriente controlada por difusión. En la voltametría clásica no se observa este incremento de corriente debido a que la escala de tiempo de la medición es grande en relación con el tiempo de vida de la corriente momentánea. Por otro lado, en la voltametría de pulso la medición de corriente se hace antes de que el incremento haya decaído por completo. Por lo tanto, la corriente medida contiene un componente controlado por difusión y un componente que no tiene nada que ver con reducir la capa superficial a la concentración que exige la expresión de Nernst; en general, la corriente total es varias veces mayor que la corriente de difusión. Note que en condiciones hidrodinámicas la disolución se hace homogénea con respecto al analito alrededor del tiempo en que ocurre la siguiente secuencia de pulso. Por lo tanto, en cualquier voltaje aplicado dado, un incremento de corriente acompaña cada pulso de voltaje.

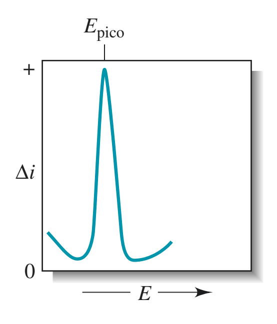


Figura 23.27 Voltamograma para un experimento de voltametría de pulso diferencial. En este ejemplo, $\Delta i = i_{S_2} - i_{S_1}$ (véase la figura 23.26). El pico de potencial, E_{pico}, está relacionado de manera cercana al potencial de onda media polarográfico.

Cuando el pulso de potencial se aplica primero al electrodo, también ocurre un incremento de la corriente no farádica a medida que se incrementa la carga. Esta corriente, sin

embargo, decae de manera exponencial con el tiempo y eventualmente se aproxima a cero. Por lo tanto, al medir corrientes solo en este momento, la corriente no farádica residual es reducida en gran medida, y la relación señal-ruido es grande. Esto da como resultado un aumento de sensibilidad.

Actualmente se encuentran disponibles instrumentos confiables para voltametría de pulso diferencial a un costo razonable. Por esta razón, el método se ha vuelto uno de los procedimientos voltamétricos analíticos más utilizados y es especialmente útil para determinar concentraciones traza de iones de metales pesados.

Los múltiples barridos de múltiples gotas se pueden sumar para mejorar la relación señal-ruido de un voltamograma de onda cuadrada.

23F.2 Voltametría de onda cuadrada[16]

La voltametría de onda cuadrada es un tipo de voltametría de pulso que ofrece como ventajas su velocidad y su elevada sensibilidad. Un voltamograma completo se obtiene en menos de 10 ms. La voltametría de onda cuadrada ha sido ampliamente utilizada con electrodos de gota colgante de mercurio y con otros electrodos (véase la figura 23.3) y sensores.

La **figura 23.28*c*** muestra la señal de excitación en voltametría de onda cuadrada que se obtiene al sobreponer el tren de pulsos mostrado en la figura 23.28*b* en la señal escalonada en 23.28*a*. La longitud de cada escalón de la escalera y el periodo τ de los pulsos son idénticos y rondan los 5 ms. El paso potencial de cada escalón de la escalera ΔE_s suele ser de 10 mV. La magnitud del pulso $2E_{sw}$ generalmente es de 50 mV. Al operar en estas condiciones, que corresponden a una frecuencia de pulso de 200 Hz, un barrido de 1 V requiere 0.5 s. Para una reacción de reducción reversible, el tamaño de un pulso es lo suficientemente grande para que la oxidación del producto que se forma en el pulso directo ocurra durante el pulso inverso. Por lo tanto, como se muestra en la **figura 23.29**, el pulso directo produce una corriente catódica i_1, y el pulso inverso produce una corriente

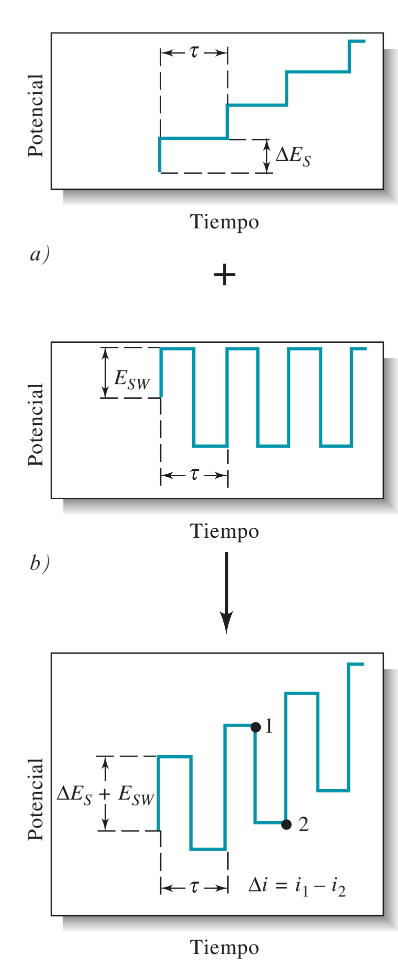


Figura 23.28 Generación de una señal de excitación en voltametría de onda cuadrada. La señal escalonada en *a)* es sumada al tren de pulsos en *b)* para producir la señal de excitación de onda cuadrada en *c)*. La respuesta de corriente, Δi, es igual a la corriente en el potencial 1 menos la corriente en el potencial 2.

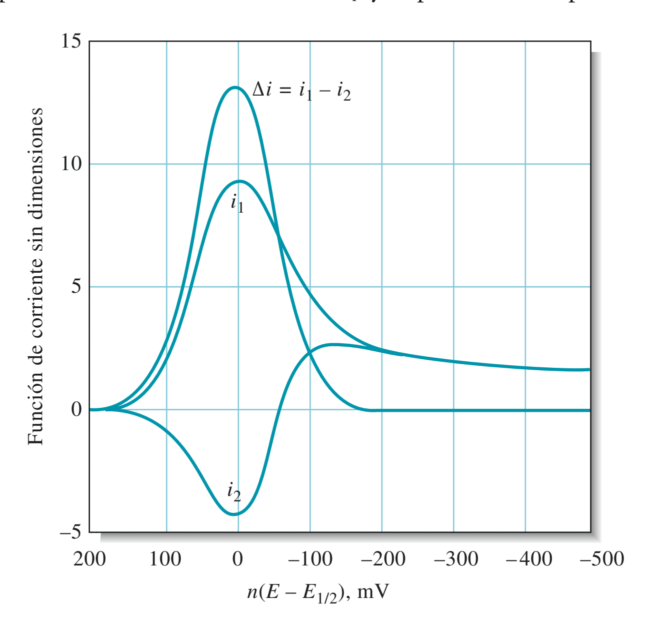


Figura 23.29 Respuesta de corriente para una reacción reversible a la señal de excitación en la figura 23.28c. Esta respuesta teórica produce gráficos que representan una función sin dimensiones de la corriente frente a una función de potencial, $n(E-E_{1/2})$ en mV. En este ejemplo, i_1 = corriente directa; i_2 = corriente inversa; y $i_1 - i_2$ = diferencia de corriente. (Tomado de J. J. O'Dea, J. Osteryoung y R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **1981**, *53*, 695, DOI: 10.1021/ac00227a028. Reproducido con permiso. Copyright 1981 por la American Chemical Society.)

[16]Para mayor información sobre la voltametría de onda cuadrada, véase A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2a. ed., cap. 7, pp. 293-299, Nueva York: Wiley, 2001; J. G. Osteryoung y R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **1985**, *57*, 101A, DOI: 10.1021/ac00279a004.

anódica i_2. Usualmente la diferencia entre estas corrientes, Δi, es graficada para producir voltamogramas. La diferencia es directamente proporcional a la concentración; el potencial del pico corresponde al potencial de onda media voltamétrico. Debido a la velocidad de la medición, es posible y práctico aumentar la precisión de los análisis promediando los datos de señal de varios barridos voltamétricos. Se ha reportado que los límites de detección para la voltametría de onda cuadrada son de 10^{-7} a 10^{-8} M.

Actualmente están disponibles instrumentos comerciales de varios fabricantes para voltametría de onda cuadrada, de manera que esta técnica ha comenzado a utilizarse para la determinación de rutina de especies orgánicas e inorgánicas. La voltametría de onda cuadrada también está siendo utilizada en detectores para cromatografía líquida.

23G APLICACIONES DE LA VOLTAMETRÍA

En el pasado, la voltametría de barrido lineal se utilizaba para la determinación cuantitativa de una gran variedad de especies inorgánicas y orgánicas, entre las que se incluyen moléculas de interés biológico y bioquímico. Los métodos de pulso han ido reemplazando a los métodos voltamétricos clásicos debido a su gran sensibilidad, conveniencia y selectividad. Generalmente, las aplicaciones cuantitativas se basan en curvas de calibración en las que las alturas de los picos se grafican en función de la concentración de analito. En algunas instancias, el método de adición de estándares se utiliza en lugar de las curvas de calibración. En cualquier caso, es esencial que la composición de los estándares se parezca lo más posible a la composición de la muestra, tanto en concentración de electrolitos como en pH. Cuando se tiene cuidado en llevar a cabo esta igualación, se pueden conseguir precisiones y exactitudes en el rango de 1 a 3%.

23G.1 Aplicaciones inorgánicas

La voltametría se puede aplicar al análisis de muchas sustancias inorgánicas. La mayoría de los cationes metálicos, por ejemplo, se reduce en electrodos de trabajo comunes. Hasta los metales alcalinos y alcalinotérreos se pueden reducir, siempre y cuando el electrolito de soporte no reaccione en los potenciales tan altos que se necesitan; en estos casos, los haluros de tetraalquil amonio son útiles debido a sus altos potenciales de reducción.

La determinación voltamétrica exitosa de cationes frecuentemente depende del electrolito de soporte que se usa. Como ayuda para seleccionar este electrolito, se pueden consultar tablas compilatorias de potenciales de onda media.[17] Tener prudencia en el momento de seleccionar aniones puede aumentar bastante la selectividad del método; por ejemplo, al utilizar cloruro de potasio como electrolito de soporte, las ondas para el hierro(III) y el cobre(II) interfieren una con la otra. Sin embargo, en un medio de fluoruros, el potencial de onda media para el hierro(III) se desplaza aproximadamente -0.5 V, mientras que el del cobre(II) se altera únicamente por unas cuantas centésimas de volt. Por lo tanto, la presencia de fluoruro da como resultado la aparición de ondas bien separadas para los dos iones.

La voltametría también se puede aplicar en el análisis de iones inorgánicos, como bromato, yodato, dicromato, vanadato, selenito y nitrito. En general, los voltamogramas para estas sustancias son afectados por el pH de la disolución debido a que el ion hidrógeno participa en su reducción. Como consecuencia, se necesitan disoluciones amortiguadoras fuertes de pH fijo para obtener datos reproducibles (véase la siguiente sección).

[17]Por ejemplo, véase J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, sección 14, pp. 14.66-14.70, Nueva York: McGraw-Hill, 1995; D. T. Sawyer, A. Sobkowiak y J. L. Roberts, *Experimental Electrochemistry for Chemists,* 2a. ed., Nueva York: Wiley, 1995, pp. 102-30.

23G.2 Análisis voltamétricos orgánicos

Prácticamente desde su descubrimiento, la voltametría ha sido utilizada para el estudio y determinación de compuestos orgánicos, y se han escrito varios artículos sobre este tema. Muchos grupos funcionales orgánicos se reducen en electrodos de trabajo comunes, lo cual hace posible la determinación de una gran variedad de compuestos orgánicos.[18] Los grupos funcionales orgánicos oxidables se pueden estudiar voltamétricamente con electrodos de platino, oro, carbono, o con otros tipos de electrodos modificados. Sin embargo, el número de grupos funcionales que se pueden reducir en los electrodos de mercurio es relativamente limitado debido a que el mercurio se oxida en potenciales anódicos mayores que +0.4 V (frente a EEC).

Disolventes para voltametría orgánica

En general, las consideraciones sobre la solubilidad dictan el uso de disolventes diferentes al agua pura para voltametría orgánica. Se han utilizado mezclas acuosas que contienen cantidades variables de disolventes miscibles como los glicoles, los dioxanos, el acetonitrilo, los alcoholes, Cellosolve o ácido acético. También se han probado medios anhidros como el ácido acético, la formamida, la dietilamina y el etilenglicol. Los electrolitos de soporte que se utilizan suelen ser las sales de litio o las sales de tetraalquil amonio.

Se puede encontrar más información de las aplicaciones de la voltametría en muchas otras partes.[19]

Los siguientes grupos funcionales orgánicos producen ondas voltamétricas:
1. Grupos carbonilo
2. Algunos ácidos carboxílicos
3. La mayoría de los peróxidos y epóxidos
4. Los grupos nitro, nitroso, óxido de amina y azo.
5. La mayoría de los grupos halógeno orgánicos.
6. Los enlaces dobles de carbono/carbono
7. Las hidroquinonas y los mercaptanos

23H MÉTODOS DE REDISOLUCIÓN

Los métodos de redisolución o extracción incluyen una variedad de procedimientos electroquímicos cuya característica común es su paso inicial.[20] En todos estos procedimientos, primero se deposita el analito en un electrodo de trabajo, generalmente desde una disolución agitada. Después de un tiempo del depósito medido con exactitud, se interrumpe la electrólisis, se detiene la agitación y se determina el analito que se depositó utilizando uno de los métodos voltamétricos descritos en la sección anterior. Durante esta segunda etapa del análisis, el analito se redisuelve o se extrae del electrodo; este procedimiento es el que le da su nombre a estos métodos. En los **métodos de redisolución anódicos**, el electrodo de trabajo se comporta como un cátodo durante la etapa de depósito y como un ánodo durante la etapa de redisolución, mientras que el analito se oxida a su forma original. En los **métodos de redisolución catódicos**, el electrodo de trabajo se comporta como ánodo durante la etapa de depósito y como cátodo durante la etapa de redisolución. La etapa de depósito permite que ocurra una preconcentración electroquímica del analito; esto significa que la concentración del analito en la superficie del electrodo de trabajo se hace mucho mayor que en la disolución mayor. Como resultado de este paso de preconcentración, los métodos de redisolución producen los límites de detección más bajos de todos los procedimientos voltamétricos. Por ejemplo, el método de redisolución anódica con voltametría de pulso puede alcanzar límites de detección nanomolares para especies de importancia ambiental, como Pb^{2+}, Ca^{2+} y Tl^{+}.

En los **métodos de redisolución anódica**, el analito se deposita por reducción y luego es analizado por oxidación desde la película o gota de mercurio de volumen pequeño.

En los **métodos de redisolución catódica**, el analito es electrolizado en un pequeño volumen de mercurio por oxidación y luego se extrae por reducción.

La **figura 23.30*a*** ilustra el programa de excitación de voltaje que se sigue en un método de redisolución anódica para la determinación de cadmio y cobre en una disolución acuosa de estos iones. Por lo general se utiliza un método de barrido lineal para completar el análisis. Inicialmente se aplica un potencial catódico constante de alrededor de −1

[18] Para una discusión detallada sobre electroquímica orgánica, véase A. J. Bard, M. Stratmann y H. J. Schäfer, eds., *Encyclopedia of Electrochemistry*, vol. 8, *Organic Electrochemistry*, Nueva York: Wiley, 2002; H. Lund y O. Hammerich, eds., *Organic Electrochemistry*, 4a. ed., Nueva York: Marcel Dekker, 2001.

[19] D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis,* 6a. ed., sección 25G, p. 746, Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007.

[20] Para una descripción detallada de los métodos de redisolución, véase H. D. Dewald en *Modern Techinques in Electroanalysis,* P. Vanysek, ed., cap. 4, p. 151, Nueva York: Wiley-Interscience, 1996; J. Wang, *Stripping Analysis*, Deerfield Beach, FL: VCH Publishers, 1985.

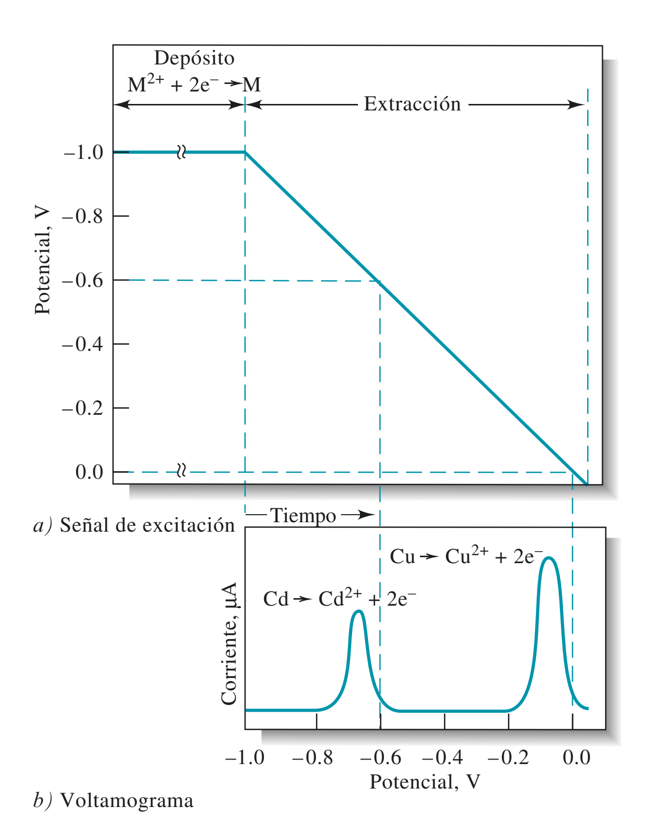


Figura 23.30 *a)* Señal de excitación para la determinación por redisolución o extracción de Cd^{2+} y Cu^{2+}. *b)* Voltamograma de redisolución o extracción.

V al electrodo de trabajo, lo que provoca que tanto los iones cadmio como los iones cobre se reduzcan y se depositen como metales. El electrodo se mantiene a este potencial por varios minutos hasta que una cantidad significativa de ambos metales se ha acumulado en el electrodo. La agitación se detiene entonces por 30 s aproximadamente, mientras que el electrodo se mantiene a −1 V. El potencial del electrodo se disminuye entonces de manera lineal a valores menos negativos, mientras que la corriente de la celda se registra en función del tiempo, o potencial. La **figura 23.30*b*** muestra el voltamograma de pulso diferencial resultante. En un potencial un tanto menos negativo que −0.6 V, el cadmio comienza a oxidarse, lo que provoca un incremento abrupto en la corriente. A medida que el calcio depositado se consume, la corriente alcanza un pico y después disminuye a su nivel original. Un segundo pico para la oxidación del cobre se observa cuando el potencial ha disminuido hasta aproximadamente −0.1 V. Las alturas de estos dos picos son proporcionales a los pesos del metal depositado.

Los métodos de redisolución son importantes en la detección de trazas de elementos debido a que el paso de preconcentración permite la determinación de cantidades minúsculas de un analito con una exactitud razonable. Por lo tanto, el análisis de disoluciones en el intervalo de 10^{-6} a 10^{-9} M se hace posible con estos métodos que son simples y rápidos.

23H.1 Etapa de electrodepósito

Una de las principales ventajas de los métodos de redisolución es su capacidad de preconcentrar el analito electroquímicamente antes de la etapa de medición.

Únicamente una fracción del analito se deposita durante el paso de electrodepósito. Por lo tanto, los resultados cuantitativos dependen no solo de controlar el potencial de electrodo, sino también de factores como el tamaño del electrodo, el tiempo de depósito y la velocidad de agitación tanto para la muestra como para las disoluciones estándar que se utilizan para la calibración.

Los electrodos de trabajo para los métodos de redisolución se fabrican a partir de una gran variedad de materiales, que incluyen mercurio, oro, plata, platino y carbono en formas variadas. El electrodo más popular es el electrodo de gota colgante de mercurio (EGCM), que consta de una sola gota de mercurio que está en contacto con un alambre de platino. Los electrodos de gota colgante están disponibles en diferentes casas comerciales. Estos

electrodos generalmente consisten en una microjergina con un micrómetro para controlar de manera exacta el tamaño de la gota. La gota se forma en la punta de un capilar por desplazamiento del mercurio en el sistema de goteo controlado por la jeringa (véase la figura 23.3*b*). Los electrodos de disco rotatorio también pueden emplearse en los métodos de redisolución.

Para llevar a cabo la determinación de un ion metálico por redisolución anódica, se forma una nueva gota colgante, se inicia la agitación y después se aplica un potencial unos cuantos décimos de volt más negativo que el potencial de onda media para el ion de interés. Se permite que ocurra el depósito por un periodo de tiempo cuidadosamente medido que puede ser de un minuto o menos para disoluciones de 10^{-7} M y de 30 minutos o más para disoluciones de 10^{-9} M. Se debe poner énfasis en que estos tiempos rara vez provocan la extracción completa del ion. Este periodo de electrólisis se determina por la sensibilidad del método que se utiliza para completar el análisis.

23H.2 Finalización voltamétrica del análisis

El analito recolectado en el electrodo de trabajo puede ser determinado por varios procedimientos voltamétricos. Por ejemplo, en un procedimiento de barrido anódico lineal, como el que se describió al principio de esta sección, la agitación se detiene por 30 s o después de detener el depósito. Entonces el voltaje es disminuido de su valor catódico original a una velocidad lineal fija, y la corriente anódica resultante se registra en función del voltaje aplicado. Este barrido lineal produce una curva como la que se muestra en la figura 23.30*b*. Los análisis de este tipo se basan generalmente en la calibración con disoluciones estándar de los cationes de interés. Si se tiene cuidado suficiente, se pueden obtener precisiones analíticas relativas de 2%.

La mayoría de los procedimientos voltamétricos descritos en la sección anterior también han sido aplicados en la etapa de redisolución. El método más utilizado parece ser la técnica diferencial de pulsos anódicos. Comúnmente, este procedimiento produce picos más estrechos, lo cual es deseable cuando se analizan mezclas. Otro método para obtener picos más estrechos es el uso del electrodo de película de mercurio. Una delgada película de mercurio se electrodeposita en un electrodo inerte como el electrodo de carbono vítreo. Usualmente, el depósito de mercurio se lleva a cabo de manera simultánea al depósito del analito. Dado que la longitud promedio del trayecto de difusión desde la película a la interfaz de la disolución es mucho más corta que la gota de mercurio, la liberación del analito se acelera. Esto produce picos voltamétricos más estrechos y más altos, lo cual aumenta la sensibilidad e incrementa la redisolución de mezclas. Por otro lado, el electrodo de gota colgante parece producir resultados más reproducibles, especialmente a concentraciones de analito más grandes. Por lo tanto, para la mayoría de las aplicaciones se utiliza el electrodo de gota colgante. La **figura 23.31** es un voltamograma de redisolución anódica por pulso diferencial para cinco cationes en una muestra de miel mineralizada, a la cual se le adicionó $GaCl_3$ 1×10^{-5} M. El voltamograma demuestra la buena redisolución y la sensibilidad aceptable que tiene el método para muchos propósitos.

Se han desarrollado muchas otras variantes de la técnica de redisolución. Por ejemplo, se pueden determinar un gran número de cationes por electrodepósito en un cátodo de platino. La cantidad de electricidad que se requiere para extraer el depósito se mide después por métodos coulombimétricos. Una vez más, el método es particularmente provechoso para análisis de trazas. También se han desarrollado métodos de redisolución catódica para haluros. En estos métodos, los iones haluro se depositan primero como sales de mercurio(I) en un ánodo de mercurio. Posteriormente se lleva a cabo la redisolución por medio de corrientes catódicas.

23I VOLTAMETRÍA CON MICROELECTRODOS

En las últimas dos décadas se han realizado muchos estudios voltamétricos con microelectrodos cuyas dimensiones son menores por un orden de magnitud o más en comparación con

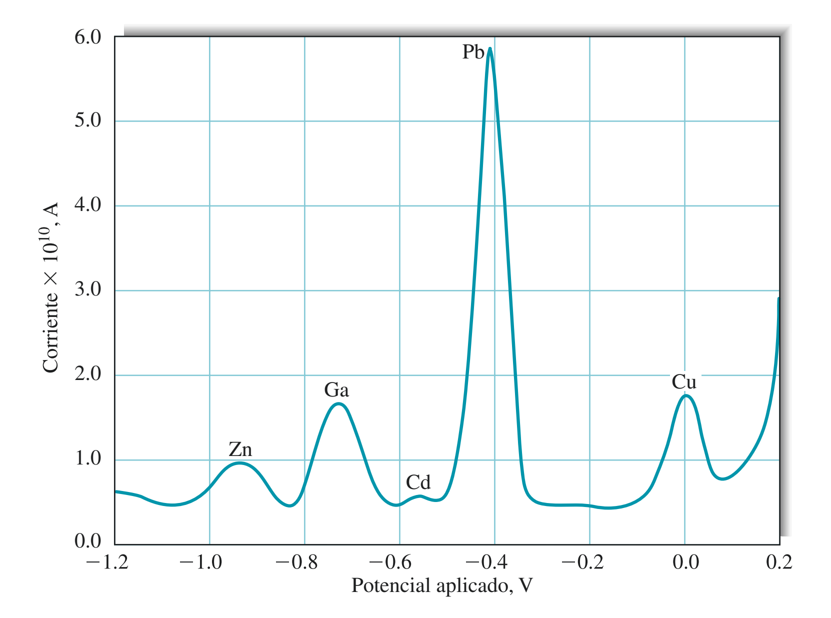


Figura 23.31 Voltamograma de redisolución anódica por pulso diferencial en el análisis de una muestra de miel mineralizada adicionada con $GaCl_3$ (concentración final en la disolución analizada: 1×10^{-5}M). Potencial de deposición: -1.20 V. Tiempo de deposición: 1200 s en una disolución sin agitación. Altura del pulso: 50 mV. Velocidad de barrido del potencial anódico 5 mVs^{-1}. (Reimpreso y adaptado a partir de G. Sannaa et al., *Anal. Chim. Acta,* **2000**, *415*, 165, DOI: 10.1016/S0003-2670(00)00864-3, con permiso de Elsevier.)

los electrodos que se han descrito hasta ahora. El comportamiento electroquímico de estos diminutos electrodos es significativamente diferente al comportamiento de los electrodos clásicos y parece ofrecer muchas ventajas en ciertas aplicaciones analíticas.[21] Dichos electrodos son llamados electrodos microscópicos, o **microelectrodos**, para diferenciarlos de los electrodos clásicos. Las dimensiones de estos electrodos generalmente son de menos de 20 μm y pueden ser tan pequeños que miden 30 nm de diámetro y 2 μm de longitud ($A \approx 0.2\ \mu m^2$).

Los microelectrodos pueden tener un gran número de formas útiles. La más común es la forma de electrodo planar que se consigue sellando una fibra de carbono con un radio de 5 μm o un alambre de oro o platino que tiene dimensiones que van de 0.3 a 20 μm en un tubo capilar fino. Se han utilizado microelectrodos de muchas otras formas y tamaños, algunos de hasta 20 ángstroms, en un gran número de aplicaciones. Los microelectrodos de mercurio se fabrican por el electrodepósito del metal en electrodos de carbono o metal. Estos electrodos se pueden encontrar en muchas otras formas distintas.

En general, la instrumentación que se utiliza con los microelectrodos es más simple que la que se muestra en la figura 23.2 o en la figura 23A.2 debido a que no hay necesidad de emplear un sistema de tres electrodos. La razón por la que se puede eliminar el electrodo de referencia es que las corrientes son tan pequeñas (en el intervalo de los picoamperes a los nanoamperes) que la caída de *IR* no distorsiona las ondas voltamétricas como lo hacen las corrientes en microamperes.

Una de las razones del creciente interés en los microelectrodos microscópicos es el deseo de estudiar procesos químicos en células individuales (véase la **figura 23.32**) o procesos dentro de los órganos de especies vivas, como el cerebro de algunos mamíferos. Una manera de estudiar estos procesos es utilizar electrodos lo suficientemente pequeños para no provocar alteraciones significativas en la función del órgano. Los microelectrodos también ofrecen ciertas ventajas que justifican su aplicación en otros tipos de problemas analíticos. Entre estas ventajas están las pequeñas caídas de *IR*, lo que los hace aplicables en disolventes que tienen constantes dieléctricas pequeñas, como el tolueno. Segundo, las corrientes de carga capacitivas, las cuales limitan la detección con electrodos voltamétricos ordinarios, se reducen a

[21]Véase R. M. Wightman, *Science*, **1988**, *240*, 415, DOI: 10.1126/science.240.4851.415; R.M. Wightman, *Anal. Chem.*, **1981**, *53*, 1125A, DOI: 10.1021/ ac00232a004; S. Pons y M. Fleischmann, *Anal. Chem.,* **1987**, *59*, DOI: 10.1021/ac00151a001; K. Heinze, *Angew. Chem., Int. Ed.,* **1993***, 32,* 1268*;* R. M. Wightman y D.O. Wipf, en *Electroanalytical Chemistry*, A. J. Bard, ed., vol. 15, Nueva York: Marcel Dekker, 1989; A. C. Michael y R. M. Wightman, en *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2a. ed., P. T. Kissinger y W. R. Heineman, eds., cap. 12, Nueva York: Marcel Dekker, 1996; C. G. Zoski, en *Modern Techinques in Electroanalysis*, P. Vanysek, ed., cap. 6, Nueva York: Wiley, 1996.

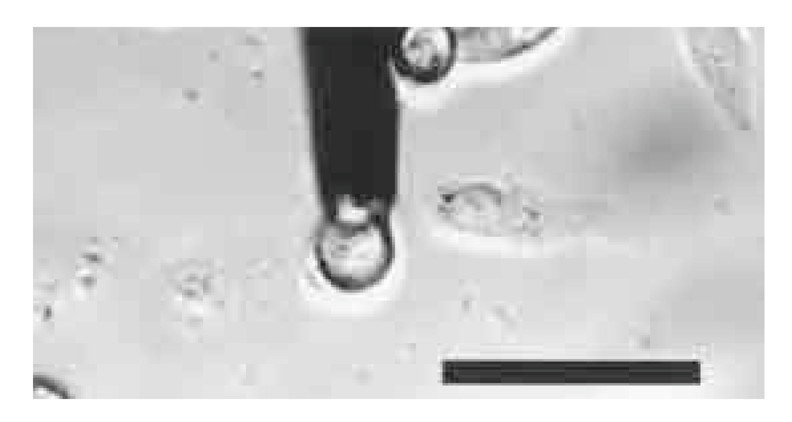


Figura 23.32 Imagen óptica obtenida mediante microscopía de campo claro que muestra un microelectrodo de fibra de carbono adyacente a una célula cromafín de la médula adrenal. La disolución extracelular fue una disolución amortiguadora de TRIS 10 mM con NaCl 150 mM, $CaCl_2$ 2 mM, $MgCl_2$ 1.2 mM y glucosa 50 mM. La barra negra de escala es de 50 μm. (De L. Buhler y R. M. Wightman, trabajo sin publicar. Con permiso.)

proporciones insignificantes a medida que el tamaño del electrodo se hace más pequeño. Tercero, la velocidad del transporte de masa desde y hacia el electrodo aumenta a medida que el tamaño del electrodo disminuye. Como resultado, las corrientes de estado estacionario se establecen en disoluciones no agitadas en menos de un microsegundo en lugar de hacerlo en un milisegundo o más, lo cual sucede con los electrodos clásicos. Estas mediciones a alta velocidad permiten el estudio de intermediarios en reacciones electroquímicas rápidas. Gracias al enorme interés que hay actualmente por los nanomateriales y los biosensores para determinar analitos en volúmenes minúsculos de disolución, es posible que la investigación y el desarrollo de esta área continúen por algún tiempo.



Utilice su buscador favorito para encontrar compañías que fabriquen instrumentos para voltametría de redisolución anódica (VRA). En su búsqueda, debe encontrar compañías como ESA, Inc., Cypress Systems, Inc. y Bioanalytical Systems. Compare los electrodos de trabajo para voltametría de redisolución anódica de dos fabricantes distintos. Considere los tipos de electrodos (película delgada, gota colgante de mercurio, y así sucesivamente), si son electrodos rotatorios y si presentan algún riesgo para la salud. También compare las especificaciones de dos instrumentos de los dos fabricantes distintos que eligió. Considere en su comparación los intervalos de potencial de depósito, los tiempos de depósito disponibles, los intervalos de potencial de barrido, las velocidades de barrido y los precios.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

23.1 Distinga entre:
- **a)* voltametría y amperometría
- *b)* voltametría de barrido lineal y voltametría de pulso
- **c)* voltametría de pulso diferencial y voltametría de onda cuadrada
- *d)* un electrodo de disco rotatorio y un electrodo de anillo-disco
- **e)* una corriente limitante y una corriente de difusión
- *f)* flujo laminar y flujo turbulento
- **g)* el potencial de electrodo estándar y el potencial de onda media para una reacción reversible en un electrodo de trabajo
- *h)* los métodos de redisolución y la voltametría clásica

23.2 Defina:
- *a)* voltamogramas
- *b)* voltametría hidrodinámica
- *c)* capa de difusión de Nernst
- *d)* electrodo de película de mercurio
- *e)* potencial de onda media
- *f)* corriente de difusión

***23.3** ¿Por qué se utiliza una alta concentración del electrolito de soporte en la mayoría de los procedimientos electroanalíticos?

23.4 ¿Por qué se coloca el electrodo de referencia cerca del electrodo de trabajo en una celda de tres electrodos?

***23.5** ¿Por qué son necesarias las disoluciones amortiguadoras en voltametría orgánica?

23.6 ¿Por qué son más sensibles los métodos de redisolución que otros procedimientos voltamétricos?

***23.7** ¿Cuál es el propósito de la etapa de electrodepósito en el análisis por redisolución?

23.8 Haga una lista de las ventajas y desventajas de un electrodo de gota colgante de mercurio frente a un electrodo de platino o de carbono.

***23.9** Sugiera cómo es que la ecuación 23.13 se podría utilizar para determinar el número de electrones n involucrados en una reacción reversible en un electrodo.

23.10 La quinona experimenta una reducción reversible en un electrodo voltamétrico de trabajo. La reacción es:

Quinona $+ 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ Hidroquinona

a) Asuma que el coeficiente de difusión para la quinona y el de la hidroquinona son aproximadamente el mismo y calcule el potencial de onda media aproximado (frente a EEC) para la reducción de la hidroquinona en un electrodo de disco rotatorio a partir de una disolución amortiguada a pH de 7.0.

b) Repita el cálculo en *a)* para una disolución amortiguada a pH de 5.0.

23.11 El ion sulfato se puede determinar por medio de una valoración amperométrica utilizando Pb^{2+} como titulante. Si el potencial de un electrodo rotatorio de película de mercurio se ajusta a -1.00 V frente a EEC, la corriente se puede utilizar para monitorear la concentración de Pb^{2+} durante la valoración. En un experimento de calibración se encontró que la corriente limitante, después de corregir para el fondo y las corrientes residuales, estaba relacionada con la concentración de Pb^{2+} por $i_l = 10c_{Pb^{2+}}$, donde i_l es la corriente limitante en mA y $c_{Pb^{2+}}$ es la concentración de Pb^{2+} en mM. La reacción de valoración es:

$$SO_4^{2-} + Pb^{2+} \rightleftharpoons PbSO(s) \qquad K_{ps} = 1.6 \times 10^{28}$$

Si se titulan 25 mL de Na_2SO_4 0.025 M con $Pb(NO_3)_2$ 0.040 M, elabore la curva de valoración en formato de hoja de cálculo y grafique la corriente limitante contra el volumen del titulante.

***23.12** Se ha sugerido que se pueden obtener muchos polarogramas de una disolución sin agotar el analito electroactivo. Suponga que en un experimento polarográfico se monitorea la corriente limitante por 45 minutos en 60 mL de Cu^{2+} 0.08 M. Si la corriente promedio durante el tiempo del experimento es de 6.0 μA, ¿qué fracción de cobre se remueve de la disolución?

***23.13** Una disolución desconocida de cadmio(II) se analizó polarográficamente con el método de adición de estándares. Una muestra de 25.00 mL de la disolución desconocida produjo una corriente de difusión de 1.86 μA. Después de la adición de una alícuota de 5.00 mL de Cd^{2+} 2.12×10^{-3} M de una disolución estándar a la disolución desconocida, se produjo una corriente de difusión de 5.27 μA. Calcule la concentración de Cd^{2+} en la disolución desconocida.

23.14 *a)* ¿Cuáles son las ventajas de llevar a cabo voltametría con microelectrodos? *b)* ¿Es posible que un electrodo sea demasiado pequeño? Explique su respuesta.

23.15 **Desafío**: Se propuso un método para determinar volúmenes ultrapequeños (nL) por voltametría anódica de redisolución (W. R. Vandaveer e I. Fritsch, *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 3575, DOI: 10.1021/ac011036s). En este método, se deposita un metal exhaustivamente a partir del pequeño volumen que se va a medir en un electrodo del cual es posteriormente redisuelto. El volumen de la disolución V_s está relacionado con la carga total Q requerida para redisolver el metal por medio de la siguiente ecuación:

$$V_s = \frac{Q}{nFC}$$

donde n es el número de moles de electrones por mol de analito, F es la constante de Faraday y C es la concentración molar del ion metálico antes de la electrólisis.

a) Comenzando con la ley de Faraday (véase la ecuación 22.8), derive la ecuación anterior para V_s.

b) En un experimento, el metal depositado fue Ag(*s*) a partir de una disolución que contenía $AgNO_3$ 8.00 mM. La disolución fue electrolizada durante 30 minutos a un potencial de -0.700 V frente a una capa superior de oro como pseudorreferencia. Se usó un electrodo tubular de nanobandas. La plata fue redisuelta anódicamente del electrodo utilizando una velocidad de barrido lineal de 0.10 V/s. La siguiente tabla muestra los resultados idealizados de la redisolución anódica. Por integración, determine la carga total necesaria para redisolver la plata del electrodo tubular. Puede hacerlo por una integración manual por la regla de Simpson o consultar *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry,* 2a. ed.*, capítulo 11, para llevar a cabo la integración con Excel. A partir de la carga, determine el volumen de disolución a partir del cual se depositó la plata.

Potencial, V	Corriente, nA	Potencial, V	Corriente, nA
−0.50	0.000	−0.123	−1.10
−0.45	−0.02	−0.10	−0.80
−0.40	−0.001	−0.115	−1.00
−0.30	−0.10	−0.09	−0.65
−0.25	−0.20	−0.08	−0.52
−0.22	−0.30	−0.065	−0.37
−0.20	−0.44	−0.05	−0.22
−0.18	−0.67	−0.025	−0.12
−0.175	−0.80	0.00	−0.05
−0.168	−1.00	0.05	−0.03
−0.16	−1.18	0.10	−0.02
−0.15	−1.34	0.15	−0.005
−0.135	−1.28		

a) Sugiera experimentos para demostrar si todo el Ag^+ se redujo a Ag(*s*) en el paso de depósito.

b) ¿Tendría alguna importancia si la gota no tuviera una forma esférica? ¿Por qué sí o por qué no?

c) Describa un método alternativo contra el que se podría probar el método propuesto.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.



Análisis espectroquímico

PARTE V



CAPÍTULO 24

Introducción a los métodos espectroquímicos



M. Sigwarth, J. Elrod, K.S. Balasubramaniam, S. Fletcher/NSO/AURA/NSF

Esta imagen compuesta es un grupo de manchas solares obtenidas con el telescopio solar Dunn en el observatorio de Sacramento en Nuevo México el 29 de marzo de 2001. La parte inferior, que consta de cuatro cuadros, se obtuvo a una longitud de onda de 393.4 nm y la parte superior fue obtenida a 430.4 nm. La imagen inferior representa la concentración de calcio, con la intensidad de la radiación proporcional a la cantidad de los iones en la mancha solar. La imagen superior muestra la presencia de la molécula CH. Usando datos como estos, es posible determinar la ubicación y la abundancia de casi cualquier especie química en el Universo. Observe que la Tierra podría caber en el gran núcleo negro de manchas solares de la parte superior izquierda de cada una de las imágenes compuestas.

Las mediciones basadas en la luz y otras formas de radiación electromagnética son ampliamente utilizadas en química analítica. Las interacciones de la radiación y la materia son el objeto de estudio de la ciencia llamada **espectroscopia**. Los métodos espectroscópicos analíticos se basan en medir la cantidad de radiación producida o absorbida por las especies moleculares o atómicas de interés.[1] Podemos clasificar los métodos espectroscópicos de acuerdo con la región del espectro electromagnético utilizada o producida durante la medición. Se han utilizado las regiones de rayos γ, rayos X, ultravioleta (UV), visible, infrarrojo (IR), microondas y las de radiofrecuencia (RF). De hecho, el uso actual extiende el significado de la espectroscopia para incluir técnicas como la espectroscopia acústica y la espectroscopia de electrones, en las cuales la radiación electromagnética no es parte de la medición.

Los métodos que utilizan o producen radiación UV, visible o IR son conocidos generalmente como métodos espectroscópicos ópticos. Otros métodos útiles incluyen a los que utilizan rayos γ, rayos X, microondas y regiones de RF del espectro.

La espectroscopia ha desempeñado una función vital en el desarrollo de la teoría atómica moderna. Además, los **métodos espectroquímicos** han proporcionado las herramientas más utilizadas para la elucidación de la estructura molecular, así como para las determinaciones cuantitativas y cualitativas tanto de compuestos inorgánicos como orgánicos.

En este capítulo describiremos los principios básicos necesarios para entender las mediciones realizadas con radiación electromagnética, en particular aquellos que tienen que ver con la absorción de radiación UV, visible e IR. Enfatizamos acerca de la naturaleza de la radiación electromagnética y su interacción con la materia. Los siguientes cinco capítulos están dedicados a los instrumentos espectroscópicos (capítulo 25), la espectroscopia de absorción molecular (capítulo 26), la espectroscopia de fluorescencia molecular (capítulo 27), la espectroscopia atómica (capítulo 28) y la espectrometría de masas (capítulo 29).

[1]Para mayor información, véase D.A. Skoog, F.J. Holler y S.R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6a. ed., secciones 2–3, Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007; F. Settle, ed., *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, secciones III–IV, Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1997; J.D. Ingle, Jr. y S.R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988; E.J. Meehan, en *Treatise on Analytical Chemistry*, 2a. ed., P.J. Elving, E.J. Meehan y I.M. Kolthoff, eds., parte I, vol. 7, caps. 1–3, Nueva York: Wiley, 1981.

24A PROPIEDADES DE LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

La **radiación electromagnética** es una forma de energía transmitida a través del espacio a grandes velocidades. Llamaremos **luz** a la radiación electromagnética en la región UV/visible y a veces en la región IR, aunque, estrictamente hablando, el término solo se refiere a la radiación visible. La radiación electromagnética se puede describir como una onda con propiedades de longitud de onda, frecuencia, velocidad y amplitud. En contraste con las ondas del sonido, la luz no requiere un medio de transmisión, por lo que puede viajar fácilmente a través del vacío. Además, la luz viaja a una velocidad casi un millón de veces mayor que la del sonido.

El modelo de onda no explica el fenómeno asociado con la absorción y emisión de la energía radiante. Para estos procesos, la radiación electromagnética puede ser tratada como paquetes discretos de energía o como partículas llamadas **fotones** o **cuantos**. Estas visiones duales de la radiación como partícula y onda no son excluyentes sino complementarias. De hecho, como veremos más adelante, la energía de un fotón es directamente proporcional a su frecuencia. Del mismo modo, esta dualidad aplica a corrientes de electrones, protones y otras partículas elementales que pueden producir efectos de interferencia y difracción típicamente asociados al comportamiento de las ondas.



Richard P. Feynman (1918–1988) fue uno de los científicos más reconocidos del siglo XX. Ganó el Premio Nobel de física en 1965 por sus aportaciones al desarrollo de la electrodinámica cuántica. Además de sus muchas y variadas contribuciones científicas, era un excelente profesor. Sus conferencias y libros tuvieron una gran influencia en la enseñanza de la física y la ciencia en general.

Ahora sabemos cómo se comportan los electrones y los fotones. Pero, ¿cómo puedo describirlo? Si digo que se comportan como partículas doy la impresión equivocada, y lo mismo ocurre si digo que se comportan como ondas. Se comportan de una forma particular e inimitable, que técnicamente se puede decir que es una forma mecánica cuántica. Se comportan de una forma que no se parece a nada de lo que ustedes hayan visto antes. R. P. Feynman[2]

24A.1 Propiedades de onda

Cuando tratamos con fenómenos como la reflexión, la refracción, la interferencia y la difracción, la radiación electromagnética es convenientemente modelada como ondas que consisten en campos magnéticos y eléctricos que oscilan perpendicularmente, como se muestra en la **figura 24.1*a***. El campo eléctrico para una onda de frecuencia única oscila de manera sinusoidal en el tiempo y el espacio, como se muestra en la **figura 24.1*b***. El campo eléctrico es representado como un vector cuya longitud es proporcional a la fuerza del campo. El eje x en esta gráfica es el tiempo conforme la radiación pasa un punto fijo en el espacio o la distancia en un tiempo fijo. Observe que la dirección en la cual oscila el campo es perpendicular a la dirección de propagación de la radiación.

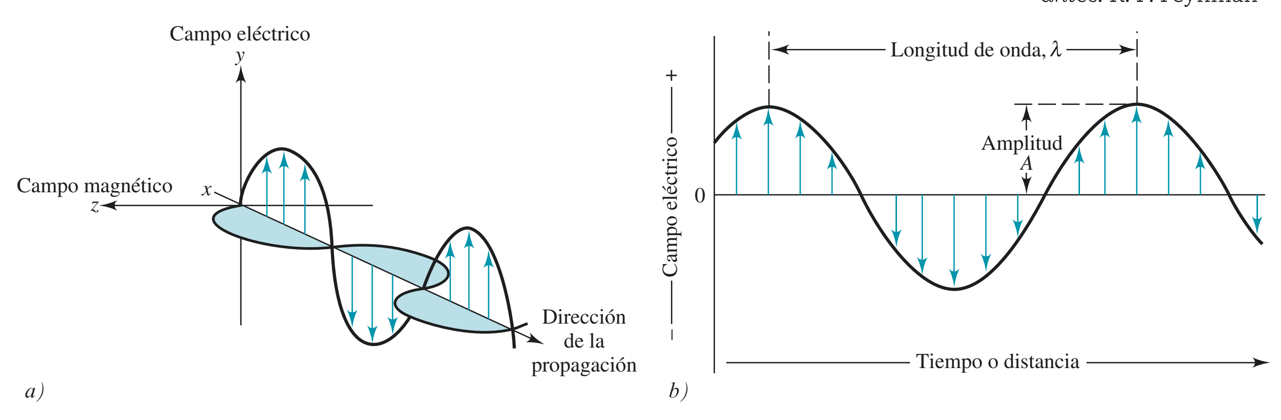


Figura 24.1 La naturaleza de onda de un haz de radiación electromagnética de una frecuencia única. En *a)* se representa una onda polarizada en un plano y que se propaga a lo largo del eje *x*. El campo eléctrico oscila en un plano perpendicular al campo magnético. Si la radiación no estuviera polarizada, se vería un componente del campo eléctrico en todos los planos. En *b)* se muestran únicamente las oscilaciones del campo eléctrico. La amplitud de una onda es la longitud del vector campo eléctrico en el máximo de la onda, mientras que la longitud de onda es la distancia entre máximos sucesivos.

[2]R. P. Feynman, *The Character of Physical Law*, Nueva York: Random House, 1994, p. 122.

La **amplitud** de una onda electromagnética es una cantidad vectorial que proporciona una medida de la fuerza del campo eléctrico o magnético en un máximo de onda.

El **periodo** de una onda electromagnética es el tiempo en segundos para máximos o mínimos sucesivos al pasar por un punto en el espacio.

La **frecuencia** de una onda electromagnética es el número de oscilaciones que ocurren en un segundo.

La unidad de la frecuencia es el **hertz** (Hz), que corresponde a un ciclo por segundo, es decir, 1 Hz = 1 s^{-1}. La frecuencia de un haz de radiación electromagnética no cambia aunque la radiación viaje a través de diferentes medios.

TABLA 24.1

Unidades de longitud de onda para las distintas regiones del espectro

Región	Unidad	Definición
Rayos X	Angstrom, Å	10^{-10} m
Ultravioleta/visible	Nanómetro, nm	10^{-9} m
Infrarroja	Micrómetro, μm	10^{-6} m

Características de las ondas

En la figura 24.1*b* se muestra la **amplitud** de la onda sinusoidal y se define la longitud de onda. Al tiempo en segundos requerido para el paso de máximos o mínimos sucesivos a través de un punto fijo en el espacio se le llama **periodo**, p, de la radiación. La **frecuencia**, ν, es el número de oscilaciones del vector del campo eléctrico por unidad de tiempo y es igual a $1/p$.

La frecuencia de una onda de luz o de cualquier onda de radiación electromagnética es determinada por la fuente que la emite y se mantiene constante independientemente del medio por el cual viaja. En contraste, la **velocidad**, v, del frente de onda a través de un medio depende tanto del medio como de la frecuencia. La **longitud de onda**, λ, es la distancia lineal entre los máximos o mínimos sucesivos de una onda, como se muestra en la figura 24.1*b*. El producto de la frecuencia en ondas por unidad de tiempo y la longitud de onda en distancia por unidad de tiempo es la velocidad de la onda, v, en distancia por unidad de tiempo (cm s^{-1} o m s^{-1}), como se muestra en la ecuación 24.1. Observe que tanto la velocidad como la longitud de onda dependen del medio.

La velocidad y la longitud de onda de la radiación disminuyen conforme la radiación pasa del vacío o del aire a un medio más denso. La frecuencia permanece constante.

$$v = \nu\lambda \tag{24.1}$$

La **tabla 24.1** muestra las unidades utilizadas para expresar longitudes de onda en varias regiones del espectro.

Observe que en la ecuación 24.1, v (distancia/tiempo) = ν (ondas/tiempo) × λ (distancia/onda)

La velocidad de la luz

En el vacío, la luz viaja a su máxima velocidad. Esta velocidad, a la que se le da el símbolo especial c, es 2.99792×10^8 m s^{-1}. La velocidad de la luz en el aire es solo 0.03% menor que su velocidad en el vacío. Por lo tanto, para el vacío o para el aire, la ecuación 24.1 se puede escribir con tres cifras significativas como

Con tres cifras significativas, la ecuación 24.2 se puede aplicar tanto en el aire como en el vacío.

$$c = \nu\lambda = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} = 3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1} \tag{24.2}$$

En un medio que contiene materia, la luz viaja con una velocidad menor que c debido a la interacción entre el campo electromagnético y los electrones de los átomos o moléculas del medio. Dado que la frecuencia de la radiación es constante, la longitud de onda debe disminuir a medida que la luz pasa del vacío hacia un medio que contiene materia (véase la ecuación 24.1). Este efecto se muestra en la **figura 24.2** para un haz de radiación visible. Observe que el efecto puede ser bastante considerable.

El **índice de refracción**, η, de un medio mide el grado de interacción entre la radiación electromagnética y el medio por el cual viaja la radiación. Está definido por $\eta = c/v$. Por ejemplo, el índice de refracción del agua a temperatura ambiente es de 1.33, lo que significa que la radiación pasa a través del agua a una velocidad de $c/1.33$ o 2.26×10^{10} cm s^{-1}. En otras palabras, la luz viaja 1.33 veces más lento en el agua que en el vacío. La velocidad y la longitud de onda de la radiación se vuelven proporcionalmente menores a medida que la radiación pasa del vacío o del aire a un medio más denso, mientras que la frecuencia permanece constante.

El **número de onda**, $\bar{\nu}$, es otra forma de describir la radiación electromagnética. Está definido como el número de ondas por centímetro y es igual a $1/\lambda$. Por definición, $\bar{\nu}$ tiene unidades de cm^{-1}.

EJEMPLO 24.1

Calcule el número de onda de un haz de radiación infrarroja con una longitud de onda de 5.00 μm.

Solución

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{5.00\ \cancel{\mu m} \times 10^{-4}\ \text{cm}/\cancel{\mu m}} = 2000\ \text{cm}^{-1}$$

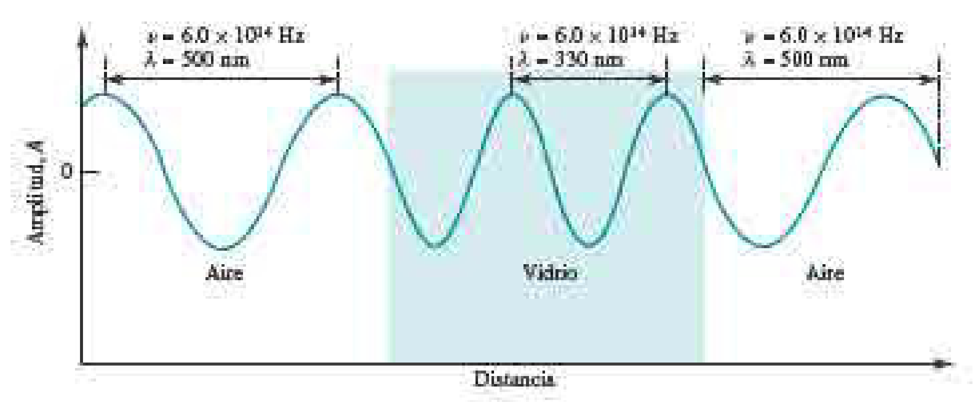


Figura 24.2 Cambio en la longitud de onda a medida que la radiación pasa del aire a un vidrio denso y de regreso al aire. Observe que la longitud de onda disminuye cerca de 200 nm, o más del 30%, a medida que pasa hacia el vidrio; el cambio inverso ocurre cuando la radiación regresa de nuevo al aire.

Potencia radiante e intensidad

La **potencia radiante**, P, en watts (W) es la energía de un haz que alcanza un área determinada por unidad de tiempo. La **intensidad** es la potencia radiante por unidad de ángulo sólido.[3] Ambas cantidades son proporcionales al cuadrado de la amplitud del campo eléctrico (véase la figura 24.1*b*). Aunque no es estrictamente correcto, la potencia radiante y la intensidad a menudo se utilizan indistintamente.

El número de onda $\overline{\nu}$ en cm^{-1} (Kayser) es utilizado a menudo para describir la radiación en la región infrarroja. La región más útil del espectro infrarrojo para la detección y determinación de especies orgánicas es la de 2.5 a 15 μm, la cual corresponde a un intervalo de número de onda de 4000 a 667 cm^{-1}. Como se muestra abajo, el número de onda de un haz de radiación electromagnética es directamente proporcional a su energía y, por lo tanto, a su frecuencia.

24A.2 La naturaleza de partícula de la luz: los fotones

En muchos tipos de interacción radiación/materia, es útil enfatizar la naturaleza de partícula de la luz como una corriente de fotones o cuantos. La energía de un solo fotón se relaciona con su longitud de onda, frecuencia y número de onda mediante

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\overline{\nu} \tag{24.3}$$

Un fotón es una partícula de radiación electromagnética que tiene masa cero y una energía de $h\nu$.

donde h es la constante de Planck (6.63×10^{-34} J·s). Observe que el número de onda y la frecuencia, a diferencia de la longitud de onda, son directamente proporcionales a la energía del fotón. La longitud de onda es inversamente proporcional a la energía. La potencia radiante de un haz de radiación es directamente proporcional al número de fotones por segundo.

La ecuación 24.3 proporciona la energía de radiación en unidades del SI de **joules**, donde un joule (J) es el trabajo realizado por la fuerza de un newton (N) que actúa sobre una distancia de un metro.

Tanto la frecuencia como el número de onda son proporcionales a la energía de un fotón.

A veces se habla de "un mol de fotones", es decir, de 6.022×10^{23} paquetes de radiación de una longitud de onda determinada. La energía de un mol de fotones con una longitud de onda de 5.00 μm es de 6.022×10^{23} ~~fotones~~/~~mol~~ × 1 ~~mol~~ × 3.98×10^{-20} J/~~fotón~~ = $2.40\ 10^{4}$ J = 24.0 kJ.

EJEMPLO 24.2

Calcule la energía en joules de un fotón de radiación con la longitud de onda dada en el ejemplo 24.1.

Solución

Aplicando la ecuación 24.3, podemos escribir

$$E = hc\overline{\nu} = 6.63 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s} \times 3.00 \times 10^{10}\frac{\text{cm}}{\text{s}} \times 2000\ \text{cm}^{-1}$$
$$= 3.98 \times 10^{-20}\ \text{J}$$

[3] El ángulo sólido es la propagación en tres dimensiones en el vértice de un cono medido como el área que intersecta el cono sobre una esfera unitaria cuyo centro está en el vértice. El ángulo se mide en estereorradianes (sr).

24B INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN CON LA MATERIA

Las interacciones más interesantes y útiles en espectroscopia son aquellas cuyas transiciones ocurren entre diferentes niveles de energía de las especies químicas. Otras interacciones, como la reflexión, la refracción, la dispersión elástica, la interferencia y la difracción, a menudo están relacionadas con las propiedades de volumen de los materiales antes que con los niveles de energía únicos de moléculas o átomos específicos. Aunque esta tipo de interacciones de masa son también relevantes para la espectroscopia, limitaremos nuestra discusión a aquellas interacciones en las cuales ocurren transiciones en el nivel de energía. Los tipos específicos de interacciones observadas dependen en gran medida de la energía de la radiación utilizada y del modo de detección.

TABLA 24.2

Regiones UV, visible e IR del espectro

Región	Intervalo de longitud de onda
UV	180–380 nm
Visible	380–780 nm
IR cercano	0.78–2.5 μm
IR medio	2.5–50 μm

24B.1 El espectro electromagnético

El espectro electromagnético abarca un gran intervalo de energías (frecuencias) y, por lo tanto, de longitudes de onda (véase la **tabla 24.2**). Las frecuencias útiles varían desde $>10^{19}$ Hz (rayos γ) hasta 10^3 Hz (ondas de radio). Un fotón de rayos X ($\nu \approx 3 \times 10^{18}$ Hz, $\lambda \approx 10^{-10}$ m), por ejemplo, es 10 000 veces más energético que un fotón emitido por un foco normal ($\nu \approx 3 \times 10^{14}$ Hz, $\lambda \approx 10^{-6}$ m) y 10^{15} veces más energético que un fotón de frecuencia de radio ($\nu \approx 3 \times 10^3$ Hz, $\lambda \approx 10^5$ m).

Una manera fácil de recordar el orden de los colores en el espectro es por la nemotecnia **ROY G BIV**, por las siglas en inglés de rojo (**R**ed), naranja (**O**range), amarillo (**Y**ellow), verde (**G**reen), azul (**B**lue), índigo (**I**ndigo) y violeta (**V**iolet).

Las principales divisiones del espectro se muestran a color en la lámina a color 21 del material de apoyo al final del libro. Observe que la región visible, es decir, a la que responden nuestros ojos, es solo una pequeña fracción del espectro completo. Diferentes tipos de radiación como los rayos gamma (γ) o las ondas de radio difieren de la luz visible tan solo en la energía (frecuencia) de sus fotones.

La **región visible** del espectro va desde aproximadamente 400 nm hasta casi 800 nm (véase la tabla 24.2).

La **figura 24.3** muestra las regiones del espectro electromagnético que son utilizadas para los análisis espectroscópicos. También se muestran los tipos de transiciones atómica y

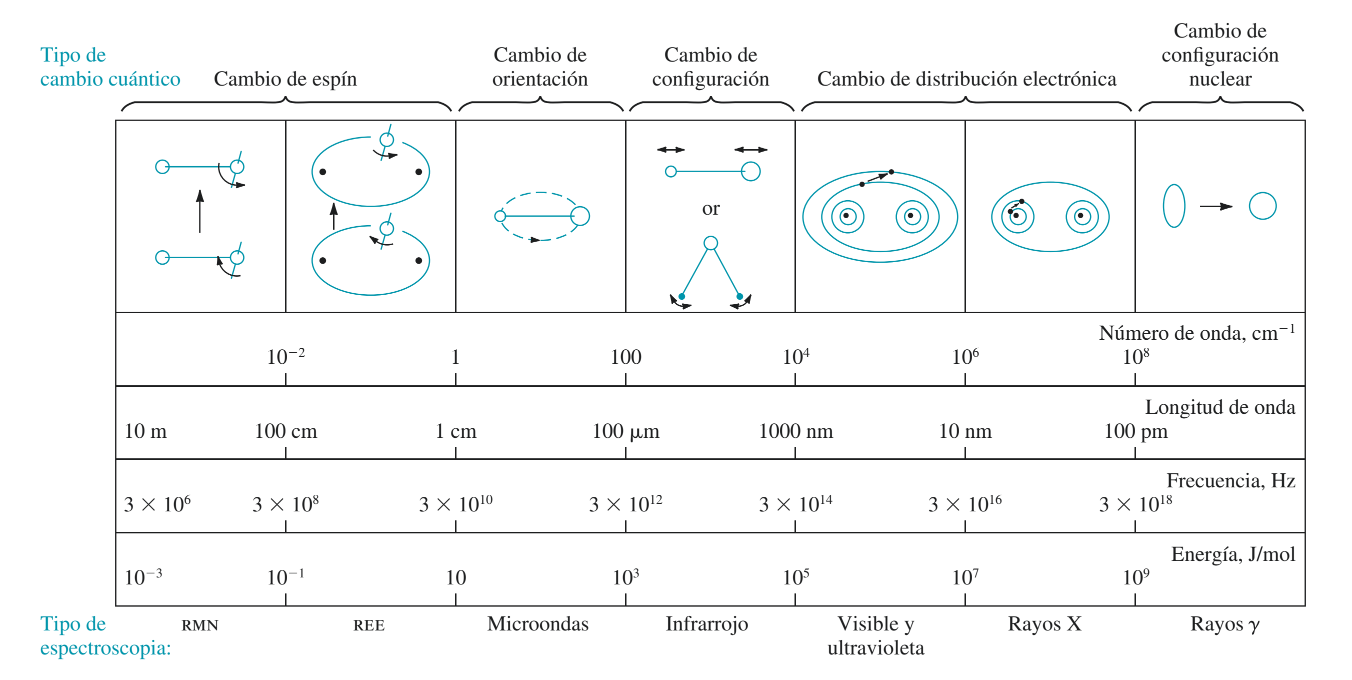


Figura 24.3 Regiones del espectro electromagnético. La interacción de un analito con la radiación electromagnética puede resultar en los tipos de cambios mostrados. Observe que los cambios en la distribución de los electrones ocurren en la región UV/visible. El número de onda, la longitud de onda, la frecuencia y la energía son características que describen la radiación electromagnética. (Tomado de C.N. Banwell, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, 3a. ed., Nueva York; McGraw-Hill, 1983, p. 7.)

molecular que resultan de las interacciones de la radiación con una muestra. Observe que la radiación de baja energía utilizada en la resonancia magnética nuclear (RMN) y la resonancia de espín electrónico (REE) provocan cambios sutiles, como cambios en el espín; la radiación de alta energía utilizada en la espectroscopia de rayos γ puede provocar cambios aun mayores, como cambios en la configuración nuclear.

A menudo los métodos espectroquímicos, es decir, aquellos que no solo utilizan radiación visible sino también radiación ultravioleta e infrarroja, son llamados **métodos ópticos**, a pesar de que el ojo humano no es sensible a la radiación UV o IR. Esta denominación surge a partir de las varias características en común de los instrumentos que se utilizan para estas tres regiones del espectro y las similitudes en la manera en la que examinamos las interacciones de los tres tipos de radiación con la materia.

Los **métodos ópticos** son métodos espectroscópicos basados en radiación ultravioleta, visible e infrarroja.

24B.2 Mediciones espectroscópicas

Los espectroscopistas utilizan las interacciones de la radiación con la materia para obtener información sobre una muestra. Varios de los elementos químicos fueron descubiertos por espectroscopia (véase el artículo 24.1). Normalmente la muestra es estimulada de alguna manera mediante la aplicación de energía en forma de calor, energía eléctrica, luz, partículas o de una reacción química. Antes de aplicar el estímulo, el analito se encuentra predominantemente en su estado de energía más bajo, o **estado basal**. El estímulo causa que algunas de las especies del analito experimenten una transición hacia un estado de mayor energía, o **estado excitado**. Adquirimos información sobre el analito midiendo la radiación electromagnética emitida conforme este regresa a su estado basal o midiendo la cantidad de radiación electromagnética absorbida como resultado de la excitación.

Un ejemplo familiar de **quimioluminiscencia** es la luz que emite una luciérnaga. En la reacción de la luciérnaga, la enzima luciferasa cataliza la reacción de fosforilación oxidativa de la luciferina con trifosfato de adenosina (ATP, por sus siglas en inglés) para producir oxiluciferina, dióxido de carbono, monofosfato de adenosina (AMP, por sus siglas en inglés) y luz. La quimioluminiscencia que involucra una reacción biológica o enzimática es llamada **bioluminiscencia**. Las populares barras luminosas fluorescentes son otro ejemplo familiar de quimioluminiscencia.

La **figura 24.4** ilustra los procesos que ocurren en la espectroscopia de emisión y en la de quimioluminiscencia. El analito es estimulado al aplicar calor o energía eléctrica o por medio de una reacción química. El término **espectroscopia de emisión** normalmente se refiere a los métodos en los cuales el estímulo es calor o energía eléctrica, mientras que **espectroscopia de quimioluminiscencia** se refiere a la excitación del analito mediante una reacción química. En ambos casos, la medición de la potencia radiante emitida conforme el analito regresa a su estado basal puede dar información sobre su identidad y concentración. Los resultados de este tipo de mediciones a menudo son expresados gráficamente por un **espectro**, el cual es una gráfica de la radiación emitida como función de la frecuencia o de la longitud de onda.

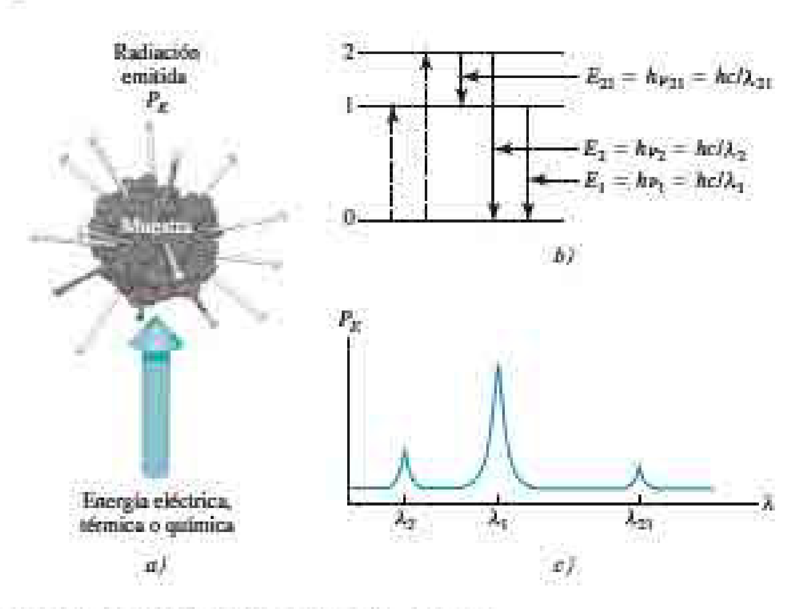


Figura 24.4 Procesos de emisión o de quimioluminiscencia. En *a)* la muestra es excitada al aplicar energía térmica, eléctrica o química. No se utiliza energía radiante para producir estados excitados, y por ello estos procesos son llamados no radiantes. En el diagrama de niveles de energía *b)* las líneas punteadas con flechas que apuntan hacia arriba simbolizan estos procesos no radiantes, mientras que las líneas sólidas con flechas que apuntan hacia abajo indican que el analito pierde energía a través de la emisión de un fotón. En *c)* el espectro resultante se muestra como una medida de la potencia radiante emitida, P_E, como función de la longitud de onda λ.

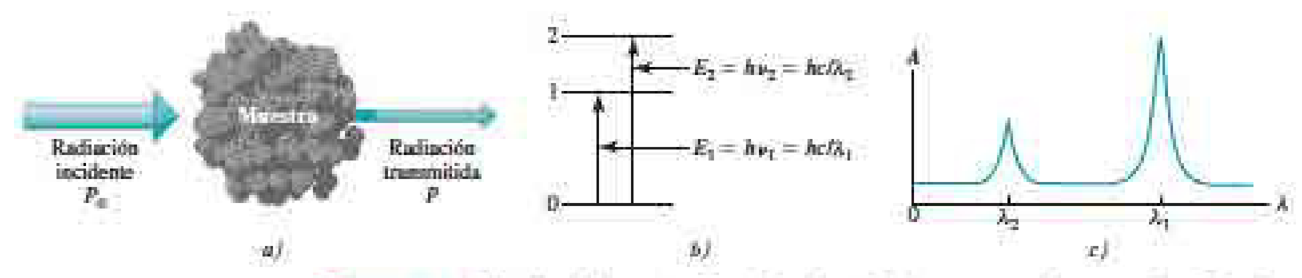


Figura 24.5 Métodos de absorción. En *a)* la radiación de la potencia radiante incidente P_0 puede ser absorbida por el analito, dando como resultado la transmisión de un haz de baja potencia radiante P. Para que ocurra la absorción la energía del haz incidente, esta debe corresponder a una de las diferencias de energía mostradas en *b)*. El espectro de absorción resultante se muestra en *c)*.

Cuando la muestra es estimulada al aplicar una fuente de radiación electromagnética externa, pueden ocurrir varios procesos. Por ejemplo, la radiación puede dispersarse o reflejarse. Lo que es importante para nosotros es que parte de la radiación incidente puede ser absorbida y promueve a algunas de las especies del analito hacia un estado excitado, como se muestra en la figura 24.5. En la **espectroscopia de absorción**, medimos la cantidad de luz absorbida como función de la longitud de onda. Las mediciones de absorción pueden proporcionar información tanto cualitativa como cuantitativa acerca de la muestra. En la **espectroscopia de fotoluminiscencia** (véase la figura 24.6), la emisión de los fotones se mide después de la absorción. Las formas más importantes de fotoluminiscencia para fines analíticos son la **espectroscopia de fluorescencia** y la **espectroscopia de fosforescencia.**

En este capítulo nos enfocamos en la espectroscopia de absorción en la región uv/visible del espectro porque es ampliamente utilizada en química, biología, ciencias forenses, ingeniería, agricultura, química clínica y muchos otros campos. Observe que los procesos mostrados en las figuras 24.4 a 24.6 pueden ocurrir en cualquier región del espectro electromagnético: los diferentes niveles de energía pueden ser nucleares, electrónicos, de vibración o de espín.

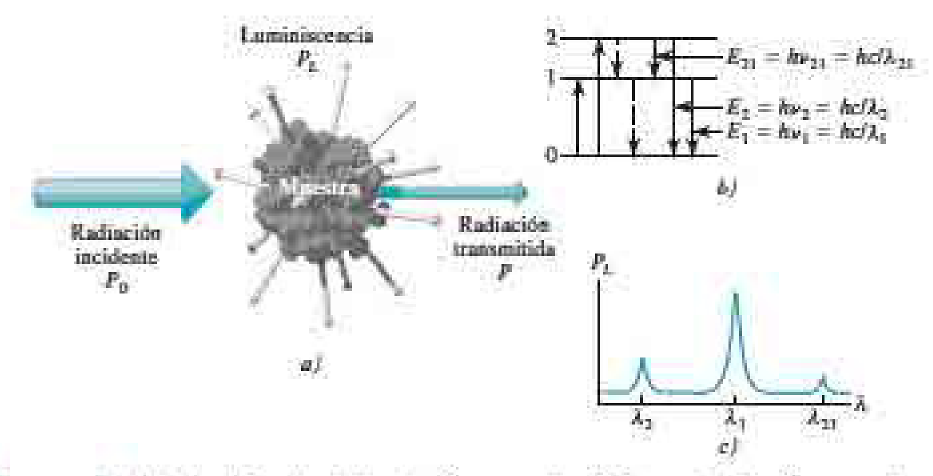


Figura 24.6 Métodos de fotoluminiscencia (fluorescencia y fosforescencia). La fluorescencia y la fosforescencia son el resultado de la absorción de la radiación electromagnética y la disipación de la energía mediante la emisión de la radiación, como se muestra en *a)*. En *b)* la absorción puede causar excitación del analito hacia el estado 1 o hacia el estado 2. Una vez excitado, el exceso de energía puede perderse por la emisión de un fotón (luminiscencia mostrada como líneas sólidas) o mediante procesos no radiantes (líneas punteadas). La emisión ocurre en todos los ángulos, y las longitudes de onda emitidas *c)* corresponden a las diferencias de energía entre los niveles. La principal diferencia entre la fluorescencia y la fosforescencia es la escala de tiempo de emisión: es inmediata en la fluorescencia y se retarda en la fosforescencia.

ARTÍCULO 24.1

Espectroscopia y descubrimiento de nuevos elementos

La era moderna de la espectroscopia empezó con la observación del espectro solar por Isaac Newton en 1672. En su experimento, Newton hizo pasar rayos de sol a través de una pequeña abertura en un cuarto oscuro, donde alcanzaron un prisma y se dispersaron en los colores del espectro. La primera descripción de las características espectrales más allá de la simple observación de los colores la realizó Wollaston en 1802. Wollaston observó líneas oscuras en una imagen fotográfica en el espectro solar. Después, estas líneas, junto con otras más de 500, que son mostradas en el espectro solar en la **figura 24A.1**, fueron descritas a fondo por Fraunhofer. A partir de sus observaciones, las cuales comenzaron en 1817, Fraunhofer asignó letras a las líneas importantes empezando con la "A" en el extremo rojo del espectro. El espectro solar se muestra en la lámina a color 17 del material de apoyo al final del libro.

Sin embargo, fueron Gustav Kirchhoff y Robert Wilhelm Bunsen quienes en 1859 y 1860 explicaron el origen de las líneas de Fraunhofer. Bunsen había inventado su famoso mechero (véase la **figura 24A.2**) unos años antes, lo cual hizo posible realizar observaciones espectrales del fenómeno de emisión y absorción en una flama casi transparente. Kirchhoff concluyó que las líneas "D" de Fraunhofer se debían al sodio en la atmósfera del sol y que las líneas "A" y "B" indicaban la presencia de potasio. Hoy en día llamamos líneas "D" a las líneas de emisión del sodio. Estas líneas son responsables del familiar color amarillo que observamos en las flamas que contienen sodio o en las lámparas de vapor de sodio. La ausencia de litio en el espectro del sol condujo a Kirchhoff a concluir que había muy poco litio presente en el sol. Durantes estos estudios, Kirchhoff también desarrolló sus famosas leyes que relacionan la absorción y la emisión de luz de cuerpos y en interfases. Junto con Bunsen, Kirchhoff observó que los diferentes elementos podían producir flamas de colores diferentes y producir espectros con diferentes bandas o líneas de color. A Kirchhoff y Bunsen se les atribuye el descubrimiento del uso de la espectroscopia en los análisis químicos. En la lámina a color 16, del material de apoyo al final del libro, se muestran los espectros de emisión de varios elementos. El método fue pronto utilizado para muchos usos prácticos, que incluyen el descubrimiento de nuevos elementos. En 1860, los elementos cesio y rubidio fueron descubiertos mediante espectroscopia, seguidos por el talio en 1861 y el indio en 1864. La era de los análisis espectroscópicos había comenzado.

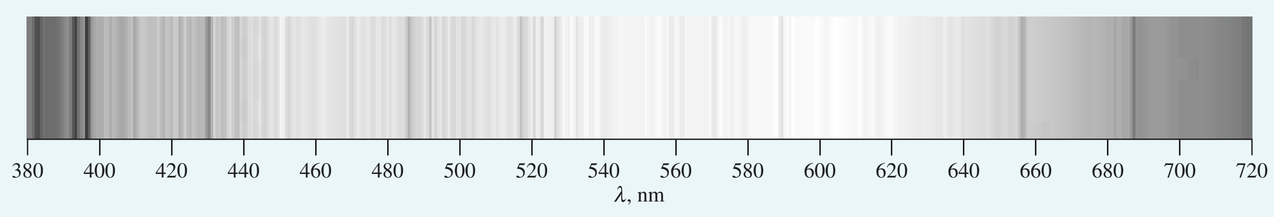


Figura 24A.1 El espectro solar. Las líneas verticales oscuras son las líneas de Fraunhofer. Para una versión en color del espectro, véase la lámina a color 17. Los datos de la imagen fueron cotejados por el Dr. Donald Mickey del Instituto de Astronomía de la Universidad de Hawái a partir de datos espectrales del Observatorio Solar Nacional. Los datos OSN/Kitt Peak ETF utilizados aquí fueron producidos por CNC/NOAO.

Figura 24A.2 El tipo de mechero de Bunsen utilizado en los primeros estudios espectroscópicos con un espectroscopio de prisma del tipo que fue utilizado por Kirchhoff. (Tomado de H. Kayser, *Handbuch der Spectroscopie*, Stuttgart, Alemania: S. Hirzel Verlag GmbH, 1900.)

24C ABSORCIÓN DE LA RADIACIÓN

Cada especie molecular es capaz de absorber sus propias frecuencias características de radiación electromagnética, como se describe en la figura 24.5. Este proceso de absorción transfiere energía a la molécula y da como resultado una disminución en la intensidad de la radiación electromagnética incidente. Por lo tanto, la absorción de la radiación **atenúa** el haz de acuerdo con la ley de absorción descrita en la sección 24C.1.

En espectroscopía, atenuar significa disminuir la energía por unidad de área de un haz de radiación. En términos del modelo del fotón, atenuar significa disminuir el número de fotones por segundo en el haz.

24C.1 Proceso de absorción

La ley de la absorción, también conocida como la **ley de Beer-Lambert**, o simplemente **ley de Beer**, nos indica cuantitativamente cómo la cantidad de atenuación depende de la concentración de las moléculas absorbentes y de la longitud de la trayectoria donde ocurre la absorción. Conforme la luz atraviesa un medio que contiene un analito absorbente, la intensidad disminuye a medida que el analito es excitado. Para una disolución de analito a una concentración dada, cuanto mayor sea la longitud del medio por el cual pasa la luz (es decir, la longitud de la trayectoria de la luz), más absorbentes habrá en la trayectoria y mayor será la atenuación. De manera similar, para una longitud de la trayectoria de la luz dada, cuanto mayor sea la concentración de los absorbentes, mayor será la atenuación.

El término radiación monocromática se refiere a la radiación de un solo color, es decir, a una única longitud de onda o frecuencia. En la práctica, es virtualmente imposible producir un solo color de luz. Discutiremos los problemas prácticos asociados para producir radiación monocromática en el capítulo 25.

La figura 24.7 representa la atenuación de un haz paralelo de **radiación monocromática** a medida que pasa a través de una disolución absorbente de densidad b cm y concentración c moles por litro. Debido a las interacciones entre protones y partículas absorbentes (recuerde la figura 24.5), la potencia radiante del haz disminuye de P_0 a P. La **transmitancia,** T, de la disolución es la fracción incidente de la radiación transmitida por la disolución, como se muestra en la ecuación 24.4. A menudo la transmitancia es expresada como un porcentaje, el cual es llamado **porcentaje de transmitancia**.

$$T = P/P_0 \tag{24.4}$$

Porcentaje de transmitancia $= \%T = P/P_0 \times 100\,\%$

Absorbancia

La **absorbancia,** A, de una disolución está relacionada con la transmitancia de una forma logarítmica, como se muestra en la ecuación 24.5. Observe que a medida que la absorbancia de una disolución incrementa, la transmitancia disminuye. La relación entre transmitancia y absorbancia es ilustrada por la hoja de cálculo de conversión mostrada en la figura 24.8. Las escalas en los primeros instrumentos eran lineales en transmitancia o a veces en absorbancia. En los instrumentos modernos, una computadora calcula la absorbancia a partir de las cantidades medidas.

La absorbancia se puede calcular a partir del porcentaje de transmitancia como sigue:

$$T = \frac{\%T}{100\%}$$

$$A = -\log T = -\log \%T + \log 100 = 2 - \log \%T$$

$$A = -\log T = -\log \frac{P}{P_0} = \log \frac{P_0}{P} \tag{24.5}$$

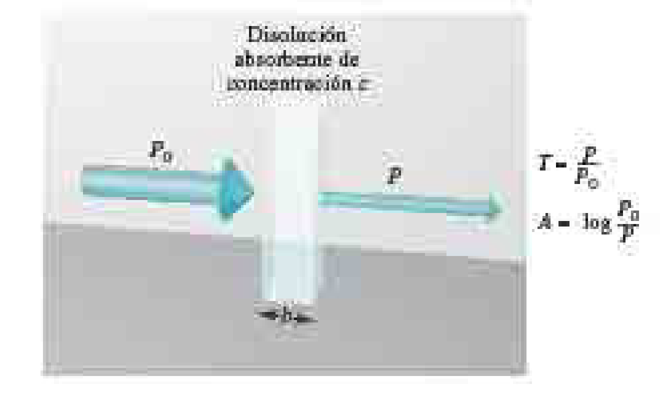


Figura 24.7 Atenuación de un haz de radiación por una disolución absorbente. La flecha más grande del haz incidente significa que hay una mayor potencia radiante P_0 que la transmitida por la disolución P. La longitud de la trayectoria de la disolución absorbente es b y la concentración es c.

	A	B	C	D
1	CÁLCULO DE LA ABSORBANCIA A PARTIR DE LA TRANSMITANCIA			
2	T	$\%T$	$A = -\log T$	$A = 2 - \log \%T$
3	0.001	0.1	3.000	3.000
4	0.010	1.0	2.000	2.000
5	0.050	5.0	1.301	1.301
6	0.075	7.5	1.125	1.125
7	0.100	10.0	1.000	1.000
8	0.200	20.0	0.699	0.699
9	0.300	30.0	0.523	0.523
10	0.400	40.0	0.398	0.398
11	0.500	50.0	0.301	0.301
12	0.600	60.0	0.222	0.222
13	0.700	70.0	0.155	0.155
14	0.800	80.0	0.097	0.097
15	0.900	90.0	0.046	0.046
16	1.000	100.0	0.000	0.000
17				
18	Descripción de la hoja de cálculo			
19	Celda B3=A3*100			
20	Celda C3=-LOG10(A3)			
21	Celda D3=2-LOG10(B3)			

Figura 24.8 Hoja de cálculo de conversión que relaciona la transmitancia T, el porcentaje de transmitancia $\%T$ y la absorbancia A. Los datos de transmitancia que serán convertidos son introducidos de la celda A3 hasta la A16. El porcentaje de transmitancia es calculado en la celda B3 con la fórmula mostrada en la descripción de la hoja, en la celda A19. Esta fórmula es copiada en las celdas B4 hasta la celda B16. La absorbancia es calculada a partir del $-\log T$ de las celdas C3 hasta la C16 y del $2 - \log \%T$ de las celdas D3 hasta la D16. Las fórmulas para la primera celda en las columnas C y D se muestran en las celdas A20 y A21.

Medición de transmitancia y absorbancia

La transmitancia y la absorbancia, definidas en las ecuaciones 24.4 y 24.5 y representadas en la figura 24.7, normalmente no pueden ser medidas como lo mostramos debido a que la disolución que será estudiada debe mantenerse en un contenedor (celda o cubeta). Como se muestra en la figura 24.9, pueden ocurrir pérdidas por reflexión y dispersión en las paredes de la celda. Estas pérdidas pueden ser sustanciales. Por ejemplo, aproximadamente 8.5% de la intensidad original de un haz de luz amarilla se pierde por reflexión cuando pasa a través de una celda de vidrio. La luz también puede ser dispersada en todas direcciones desde la superficie de moléculas o partículas grandes, como el polvo en un disolvente, y esta dispersión puede aumentar la atenuación en el haz conforme el haz pasa a través de la disolución.

Para compensar estos efectos, la energía del haz transmitido a través de una celda que contiene la disolución del analito es comparada con una que atraviesa una celda idéntica que únicamente contiene el disolvente o un blanco de reactivos. Entonces se obtiene una absorbancia experimental que se aproxima mucho a la absorbancia real de la disolución, es decir,

$$A = \log \frac{P_0}{P} \approx \log \frac{P_{\text{disolvente}}}{P_{\text{disolución}}} \tag{24.6}$$

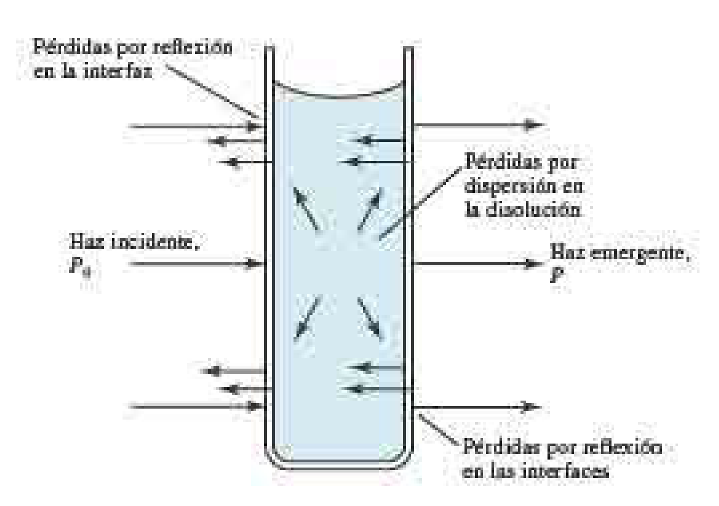


Figura 24.9 Las pérdidas por reflexión y dispersión en una disolución contenida en una celda típica de vidrio. Las pérdidas por reflexión pueden ocurrir en los límites que separan a los diferentes materiales. En este ejemplo, la luz pasa a través de los siguientes límites, llamados interfaces: aire-vidrio, vidrio-disolución, disolución-vidrio y vidrio-aire.

Debido a esta cercana aproximación, los términos P_0 y P de ahora en adelante se refieren a la potencia de un haz que ha pasado a través de celdas que contienen al disolvente (o blanco) y la disolución del analito, respectivamente.

Ley de Beer

De acuerdo con la ley de Beer, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de las especies absorbentes, c, y a la longitud de la trayectoria, b, del medio absorbente, como se expresa en la ecuación 24.7.

$$A = \log(P_0/P) = abc \tag{24.7}$$

La absortividad molar de una especie en su máximo de absorción es característica de esa especie. El pico de absortividad molar de muchos compuestos orgánicos va de 10 o menos hasta 10,000 o más. Algunas transiciones de complejos metálicos tienen absortividades molares de 10,000 a 50,000. Para los análisis cuantitativos son deseables las absortividades molares altas porque conducen a una alta sensibilidad analítica.

En la ecuación 24.7, a es una constante de proporcionalidad llamada **absortividad**. Debido a que la absorbancia es una cantidad adimensional, la absortividad debe tener unidades que cancelen las unidades de b y c. Si, por ejemplo, c tiene unidades de g L^{-1} y b tiene unidades de cm, la absortividad tendrá unidades de L g^{-1} cm^{-1}.

Cuando expresamos la concentración en la ecuación 24.7 en moles por litro y b en cm, la constante de proporcionalidad se llama **absortividad molar** y se representa con el símbolo ε. Por lo tanto,

$$A = \varepsilon bc \tag{24.8}$$

donde ε tiene unidades de L mol^{-1} cm^{-1}.

ARTÍCULO 24.2

Derivación de la ley de Beer

Para derivar la ley de Beer, consideramos el bloque de la materia absorbente (sólido, líquido o gas) mostrado en la **figura 24A.3**. Un haz de radiación monocromática paralela con potencia P_0 irradia al bloque perpendicular de una superficie; después de pasar por una longitud b del material, que contiene n partículas absorbentes (átomos, iones o moléculas), su potencia disminuye a P como resultado de la absorción. Considere ahora una sección transversal del bloque que tiene un área S y un espesor infinitesimal dx. Dentro de esta sección, hay dn partículas absorbentes. Asociada con cada partícula, podemos imaginar una superficie en la que se producirá la captura de fotones; es decir, si el fotón alcanza una de estas áreas por probabilidad, la absorción ocurrirá inmediatamente. El área total proyectada de estas superficies de captura dentro de la sección es denominada

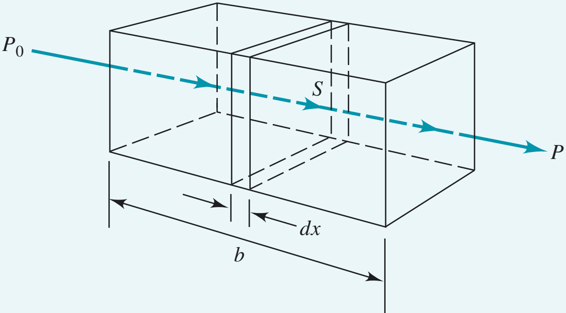


Figura 24A.3 Atenuación de un haz de radiación electromagnética con una potencia inicial P_0 por una disolución que contiene c mol/L de soluto absorbente y una longitud de trayectoria de b cm. El haz transmitido tiene una potencia radiante P ($P < P_0$).

dS; la proporción del área de captura con la superficie total es dS/S. En un promedio estadístico, esta relación representa la probabilidad de captura de fotones dentro de la sección. La potencia del haz que entra en la sección, P_x, es proporcional al número de fotones por centímetro cuadrado por segundo y dP_x representa la cantidad removida por segundo dentro de la sección. La fracción absorbida es entonces $-dP_x/P_x$, y esta relación es también equivalente a la probabilidad promedio de captura. El término dado es un signo negativo para indicar que la energía radiante experimenta una disminución. Por lo tanto,

$$-\frac{dP_x}{P_x} = \frac{dS}{S} \tag{24.9}$$

Ahora, recordemos que dS es la suma de las áreas de captura para las partículas que se encuentran dentro de la sección. Por lo tanto, debe ser proporcional al número de partículas, o

$$dS = a \times dn \tag{24.10}$$

donde dn es el número de partículas y a es una constante de proporcionalidad, que se conoce como *sección transversal de captura*. Al combinar las ecuaciones 24.9 y 24.10, e integrando a n en el intervalo entre 0 y n, obtenemos

$$-\int_{P_x}^{P} \frac{dP_x}{P_x} = \int_0^n \frac{a \times dn}{S}$$

donde, cuando integramos, obtenemos

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{an}{2.303\ S} \tag{24.11}$$

Entonces convertimos a logaritmos base 10, invertimos la fracción para cambiar el signo, y obtenemos

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{an}{2.303\ S} \tag{24.11}$$

donde n es el número total de partículas dentro del bloque mostrado en la figura 24A.3. El área de sección transversal S se puede expresar en términos del volumen del bloque V en cm^3 y su longitud b en cm. Por lo tanto,

$$S = \frac{V}{b}\, cm^2$$

Sustituyendo esta cantidad en la ecuación 24.11, encontramos

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{anb}{2.303\ V} \tag{24.12}$$

Observe que n/V tiene unidades de concentración (es decir, número de partículas por centímetro cúbico). Para convertir n/V a moles por litro, determinamos el número de moles mediante

$$\text{número de moles} = \frac{n\ \cancel{\text{partículas}}}{6.022 \times 10^{23}\ \cancel{\text{partículas}}/\text{mol}}$$

(continúa)

La concentración c en mol/L es entonces

$$c = \frac{n}{6.022 \times 10^{23}} \text{ mol} \times \frac{1000 \cancel{\text{cm}^3}/\text{L}}{V \cancel{\text{cm}^3}}$$

$$= \frac{1000\, n}{6.022 \times 10^{23}} \text{ mol/L}$$

Combinando esta relación con la ecuación 24.12, tenemos

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{6.022 \times 10^3\, abc}{2.303 \times 1000}$$

Finalmente, las constantes en esta ecuación pueden recopilarse en un único término ε para obtener

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \varepsilon bc \qquad (24.13)$$

la cual es la ley de Beer.

Términos utilizados en la espectrometría de absorción

Además de los términos que introdujimos para describir la absorción de la energía radiante, podemos encontrar otros términos en la literatura o en instrumentos antiguos. Los términos, símbolos y definiciones incluidas en la **tabla 24.3** son recomendados por la Sociedad para la Espectroscopia Aplicada y la Sociedad Americana de Química. La tercera columna contiene los nombres y símbolos antiguos. Debido a que es altamente deseable una nomenclatura estándar para evitar ambigüedades, lo exhortamos a que aprenda y utilice los términos y símbolos recomendados y a evitar el uso de los términos antiguos.

TABLA 24.3

Términos y símbolos importantes utilizados en las mediciones de absorción

Término y símbolo*	Definición	Nombre y símbolo alternativo
Energía radiante incidente, P_0	Energía radiante incidente en una muestra (en watts)	Intensidad incidente, I_0
Energía radiante transmitida, P	Energía radiante transmitida por una muestra	Intensidad transmitida, I
Absorbancia, A	$\log(P_0/P)$	Densidad óptica, D; extinción, E
Transmitancia, T	P/P_0	Transmisión, T
Longitud de trayectoria de una muestra, b	Longitud sobre la cual ocurre la atenuación	l, d
Absortividad†, a	$A/(bc)$	α, k
Absortividad molar‡, ε	$A/(bc)$	Coeficiente de absorción molar

*Recopilación de la terminología recomendada por la Sociedad Americana de Química y la Sociedad para Espectroscopia Aplicada (*Appl. Spectrosc.*, **2012**, *66*, 132).
†c puede ser expresada en g L^{-1} o en otras unidades de concentración especificadas; b puede ser expresada en cm u otras unidades de longitud.
‡c es expresada en mol L^{-1}; b es expresada en cm.

Uso de la ley de Beer

La ley de Beer, tal como se expresa en las ecuaciones 24.6 y 24.8, puede ser utilizada de diferentes maneras. Podemos calcular absortividades molares de las especies si se conoce la concentración, como se muestra en el ejemplo 24.3. Podemos utilizar el valor medido de la absorbancia para obtener la concentración si conocemos la absortividad y la longitud de trayectoria. Sin embargo, las absortividades son funciones de variables como el disolvente, la composición de la disolución y la temperatura. Como es común observar variaciones en la absortividad debido a las variables antes mencionadas, nunca es una buena idea depender de los valores descritos en la literatura para el trabajo cuantitativo. Por lo tanto, es necesario utilizar una disolución estándar del analito en el mismo disolvente y a una temperatura similar para obtener la absortividad al momento del análisis. Más a menudo, utilizamos una serie de disoluciones estándar del analito para construir una curva de calibración, o una curva de trabajo, de A con respecto de c, o para obtener una ecuación de regresión lineal (para el método de estándares externos y regresión lineal, véase la sección 8D.2). También puede ser necesario duplicar la composición total de la disolución del analito con el fin de compensar los efectos de la matriz. Alternativamente se utiliza el método de adiciones estándar (véanse las secciones 8D.3 y 26A.3) para el mismo propósito.

EJEMPLO 24.3

Una disolución de permanganato de potasio 7.25 10^{-5} M tiene una transmitancia de 44.1% cuando se mide en una celda de 2.10 cm a una longitud de onda de 525 nm. Calcule *a)* la absorbancia de esta disolución y *b)* la absortividad molar del $KMnO_4$.

Solución

a) $A = -\log T = -\log 0.441 = -(-0.356) = 0.356$

b) A partir de la ecuación 24.8,

$$\varepsilon = A/bc = 0.356/(2.10 \text{ cm} \times 7.25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1})$$
$$= 2.34 \times 10^{3} \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Resumen de hoja de cálculo En el primer ejercicio del capítulo 12 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry,*, 2a. ed.*, se elabora una hoja de cálculo para estimar la absortividad molar del ion permanganato. Se construye una gráfica de absorbancia con respecto a la concentración de permanganato y se lleva a cabo un análisis de mínimos cuadrados de la gráfica lineal. Los datos son analizados de manera estadística para determinar la incertidumbre de la absortividad molar. Además, se presentan otras hojas de cálculo para la calibración en experimentos espectrofotométricos cuantitativos y para calcular concentraciones de disoluciones desconocidas.

Aplicaciones de la ley de Beer a las mezclas

La ley de Beer también puede aplicarse a las disoluciones que contienen más de un tipo de sustancia absorbente. Siempre y cuando no exista una interacción entre las distintas

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

especies, la absorbancia total en una longitud de onda única para un sistema de componentes múltiples es la suma de las absorbancias individuales. En otras palabras,

Las absorbancias son acumulativas si las absorbentes no interactúan.

$$A_{total} = A_1 + A_2 + \ldots + A_n = \varepsilon_1 bc_1 + \varepsilon_2 bc_2 + \ldots + \varepsilon_n bc_n \quad (24.14)$$

donde los subíndices se refieren a los componentes absorbentes 1, 2, …, n.

24C.2 Espectros de absorción

Una gráfica de absorbancia frente a la longitud de onda se denomina "espectro"; dos o más gráficas se llaman "espectros".

Un **espectro de absorción** es una gráfica de absorbancia con respecto a la longitud de onda, como se ilustra en la **figura 24.10**. La absorbancia también puede ser graficada contra el número de onda o la frecuencia. Los espectrofotómetros modernos de barrido producen este tipo de espectros de absorción de forma directa. Los instrumentos antiguos algunas veces mostraban la transmitancia y producían gráficas de T o $\%T$ contra longitud de onda. Ocasionalmente se utilizan gráficas en las cuales la ordenada es log A. El eje logarítmico conduce a una pérdida del detalle del espectro, pero es conveniente para comparar disoluciones de distintas concentraciones. Una gráfica de absortividad molar ε como función de la longitud de onda es independiente de la concentración. Este tipo de gráficas de espectros son características para una molécula determinada y en ocasiones como auxiliares en la identificación o confirmación de la identidad de especies particulares. El color de una disolución está relacionado con su espectro de absorción (véase el artículo 24.3).

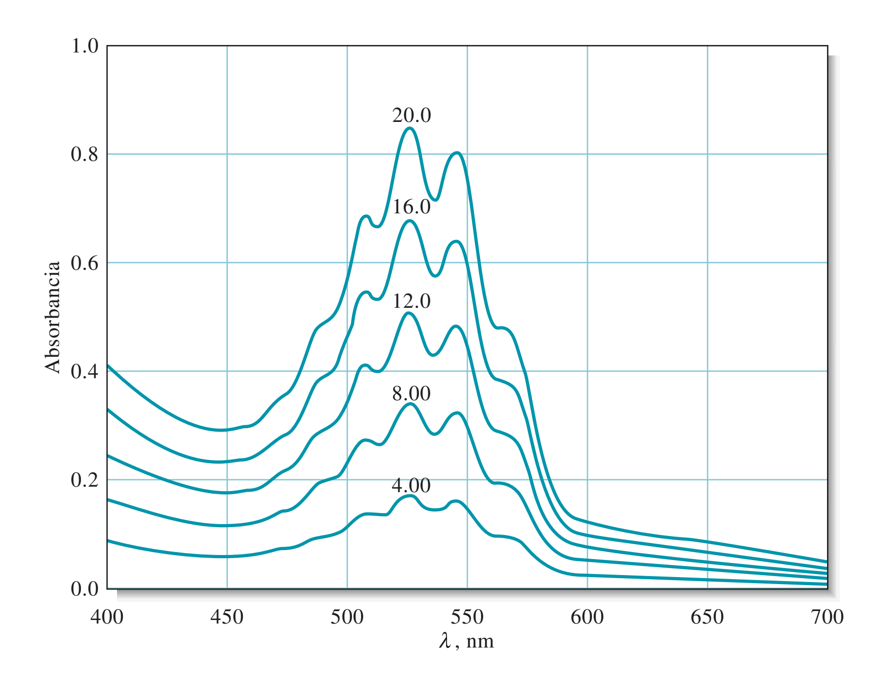


Figura 24.10 Espectros típicos de absorción del permanganato de potasio a cinco diferentes concentraciones. Los números adyacentes a las curvas indican la concentración de manganeso en ppm y la especie absorbente es el ion permanganato, MnO_4^-. La longitud de trayectoria de la celda b es de 1.00 cm. La gráfica de absorbancia a la longitud de onda máxima, 525 nm, frente a la concentración del permanganato es lineal; por lo tanto, el absorbente cumple la ley de Beer.

ARTÍCULO 24.3

¿Por qué una disolución roja es roja?

Una disolución acuosa del complejo $Fe(SCN)^{2+}$ no es roja debido a que el complejo agregue radiación roja al disolvente. En cambio, absorbe la región verde de la radiación blanca irradiada y transmite el componente rojo (véase la figura 24A.4). Por lo tanto, en una determinación colorimétrica de hierro basada en su complejo de tiocianato, el máximo cambio en la absorbancia con la concentración ocurre con la radiación verde; el cambio en la absorbancia con la radiación roja es despreciable. En general, la radiación utilizada para un análisis colorimétrico debe ser del color complementario al color de la disolución del analito. La siguiente tabla muestra esta relación para varias regiones del espectro visible.

Espectro visible

Región de la longitud de onda absorbida, nm	Color de la luz absorbida	Color complementario transmitido
400–435	Violeta	Amarillo-verde
435–480	Azul	Amarillo
480–490	Azul-verde	Naranja
490–500	Verde-azul	Rojo
500–560	Verde	Púrpura
560–580	Amarillo-verde	Violeta
580–595	Amarillo	Azul
595–650	Naranja	Azul-verde
650–750	Rojo	Verde-azul



Figura 24A.4 Color de una disolución. La luz blanca de una lámpara o la luz solar inciden sobre una disolución acuosa de $Fe(SCN)^{2+}$. El espectro de absorción es bastante amplio pero muestra una absorbancia máxima en el intervalo de 460 a 500 nm (véase la figura 26.4*a*). Como consecuencia de la absorción, se transmite el complementario color rojo.

Absorción atómica

Cuando un haz de radiación ultravioleta o visible policromática pasa a través de un medio que contiene átomos gaseosos, solo unas cuantas frecuencias son atenuadas por la absorción, y cuando es registrado en un espectrofotómetro de muy alta resolución, el espectro consiste en un número de líneas de absorción muy estrechas.

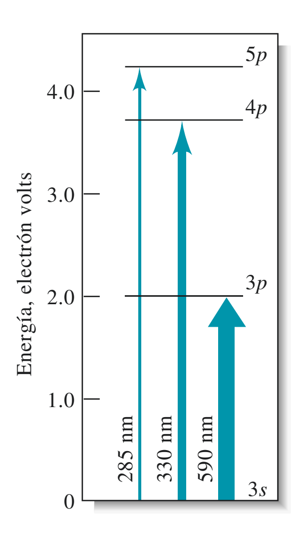


Figura 24.11 Diagrama parcial de los niveles de energía para el sodio. Muestra las transiciones que resultan de la absorción a 590, 330, y 285 nm.

La **figura 24.11** es un diagrama parcial de los niveles de energía para el sodio que muestra las principales transiciones de absorción atómica. Las transiciones, representadas como flechas de color entre los niveles, ocurren cuando el único electrón externo del sodio es excitado desde su temperatura ambiente o estado basal de su orbital 3*s* hacia los orbitales 3*p*, 4*p*, y 5*p*. Estas excitaciones son provocadas por la absorción de los fotones de radiación cuyas energías coinciden exactamente con las diferencias en las energías entre los estados excitados y el estado basal 3*s*. Las transiciones entre dos orbitales distintos se denominan **transiciones electrónicas**. Los espectros de absorción atómica no suelen ser registrados debido a las dificultades instrumentales. En lugar de esto, la absorción atómica se mide a una longitud de onda única utilizando una fuente casi monocromática (véase la sección 28D).

EJEMPLO 24.4

La diferencia de energía entre los orbitales 3*p* y 3*s* en la figura 24.11*b* es de 2.107 eV. Calcule la longitud de onda de la radiación que sería absorbida al excitar el electrón 3*s* hacia el estado 3*p* (1 eV $= 1.60 \times 10^{-19}$ J).

Solución

Reordenando la ecuación 24.3, obtenemos

$$\lambda = \frac{hc}{E}$$

$$= \frac{6.63 \times 10^{-34}\ \cancel{\text{J}}\ \cancel{\text{s}} \times 3.00 \times 10^{10}\ \cancel{\text{cm}}/\cancel{\text{s}} \times 10^{7}\ \text{nm}/\cancel{\text{cm}}}{2.107\ \cancel{\text{eV}} \times 1.60 \times 10^{-19}\ \cancel{\text{J}}/\cancel{\text{eV}}}$$

$$= 590\ \text{nm}$$

El **electrón volt** (eV) es una unidad de energía. Cuando un electrón con carga q $= 1.60 \times 10^{-19}$ coulombs es transportado a través de una diferencia de potencial de 1 volt = 1 joule/coulomb, la energía empleada (o liberada) es entonces igual a $E = qV = (1.60 \times 10^{-19}$ coulombs) (1 joule/coulomb) $= 1.60 \times 10^{-19}$ joule = 1 eV.

$1\ \text{eV} = 1.60 \times 10^{-19}$ J
$= 3.83 \times 10^{-20}$ calorías
$= 1.58 \times 10^{-21}$ L atm

En una **transición electrónica**, un electrón se mueve de un orbital a otro. Las transiciones ocurren entre los orbitales atómicos en los átomos y entre los orbitales moleculares en las moléculas.

Las transiciones vibracionales y rotacionales se manifiestan en las especies poliatómicas, ya que solo este tipo de especies tienen estados vibracionales y rotacionales con energías distintas.

El **estado basal** de una especie atómica o molecular es el estado de energía mínima de la especie. A temperatura ambiente, la mayoría de los átomos y moléculas se encuentran en su estado basal.

Absorción molecular

Las moléculas experimentan tres tipos de transiciones cuantizadas cuando son excitadas por radiación ultravioleta, visible e infrarroja. En el caso de la radiación ultravioleta y visible, la excitación ocurre cuando un electrón que se encuentra en un orbital molecular o atómico de baja energía es promovido hacia un orbital de un nivel de energía mayor. Con anterioridad, mencionamos que la energía $h\nu$ de un fotón debe ser exactamente la misma que la diferencia de energía entre dos orbitales.

Además de las transiciones electrónicas, las moléculas muestran otros dos tipos de transiciones de radiación inducida: **transiciones vibracionales** y **transiciones rotacionales**. Las transiciones vibracionales ocurren debido a que una molécula tiene una multitud de niveles energéticos cuantizados, o estados vibracionales, asociados con los enlaces que mantienen unida a la molécula.

La **figura 24.12** es un diagrama parcial de los niveles de energía que describen algunos de los procesos que ocurren cuando una especie poliatómica absorbe radiación infrarroja, visible y ultravioleta. Las energías E_1 y E_2, dos de los varios estados electrónicos excitados de una molécula, se muestran con respecto a la energía del estado basal E_0. Además, las energías relativas de algunos de los estados vibracionales asociados con cada estado electrónico son indicadas a través de las líneas horizontales más delgadas.

Puede darse una idea de la naturaleza de los estados vibracionales dibujando el enlace de una molécula como un resorte que vibra y que tiene átomos unidos en ambos extremos. En la **figura 24.13*a*** se muestran dos tipos de vibración de estiramiento. Los átomos se acercan en un inicio y después se alejan uno del otro con cada vibración. La energía potencial de un sistema como este depende del grado en el cual el resorte es estirado o comprimido. Para un resorte real

macroscópico, la energía del sistema varía de manera continua y alcanza un máximo cuando el resorte está completamente estirado o completamente comprimido. En contraste, la energía de un sistema de resortes de dimensiones atómicas (un enlace químico) solo puede tener ciertas energías discretas llamadas niveles de energía vibracionales.

La **figura 24.13b** muestra otros cuatro tipos de vibraciones moleculares. Las energías asociadas con estos estados vibracionales normalmente difieren una de la otra y también de las energías asociadas con vibraciones de estiramiento. Algunos de estos niveles de energía vibracionales, asociados con cada uno de los estados electrónicos de una molécula, están representados por las líneas marcadas como 1, 2, 3 y 4 en la figura 24.12 (los niveles vibracionales más bajos están marcados como 0). Observe que las diferencias en energía entre los estados vibracionales son significativamente menores que aquellas entre los niveles de energía de los estados electrónicos (usualmente un orden de magnitud menor). Aunque no se muestran, las moléculas tienen muchos estados rotacionales cuantizados que están asociados con el movimiento de rotación de la molécula alrededor de su centro de gravedad. Estos estados de energía rotacionales se superponen con cada uno de los estados vibracionales mostrados en el diagrama de energía. Las diferencias de energía entre estos estados son menores que aquellas entre los estados vibracionales por un orden de magnitud; por lo tanto, no se muestran en el diagrama. La energía total E asociada con una molécula está dada por

$$E = E_{\text{electrónica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}} \tag{24.15}$$

donde $E_{\text{electrónica}}$ es la energía asociada con los electrones en los orbitales externos de la molécula, $E_{\text{vibracional}}$ es la energía total de la molécula debida a las vibraciones interatómicas y $E_{\text{rotacional}}$ toma en cuenta la energía asociada con la rotación de la molécula alrededor de su centro de gravedad.

Absorción infrarroja. En general, la radiación infrarroja no es energéticamente suficiente para causar transiciones electrónicas, pero puede inducir transiciones en los estados vibracionales y rotacionales asociados con el estado basal electrónico de la molécula. Cuatro de estas transiciones se muestran en la parte inferior izquierda de la figura 24.12 (λ_1 a λ_4). Para que la absorción ocurra, la fuente de radiación debe emitir frecuencias

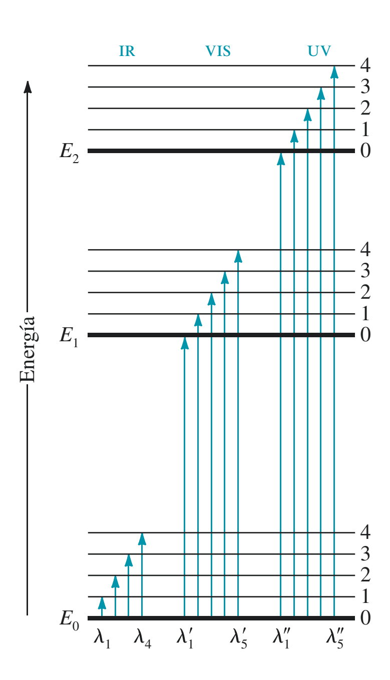


Figura 24.12 Diagrama de los niveles de energía mostrando algunos de los cambios de energía que ocurren durante la absorción de radiación infrarroja (IR), visible (VIS) y ultravioleta (UV) de las especies moleculares. Observe que para algunas moléculas la transición de E_0 a E_1 puede requerir radiación UV en lugar de radiación visible. Para otras moléculas, la transición de E_0 a E_2 puede ocurrir con radiación visible en lugar de radiación UV. Solo se incluyen algunos niveles vibracionales (0-4). Los niveles rotacionales asociados con cada nivel vibracional no se muestran, ya que están muy cercanos uno del otro.

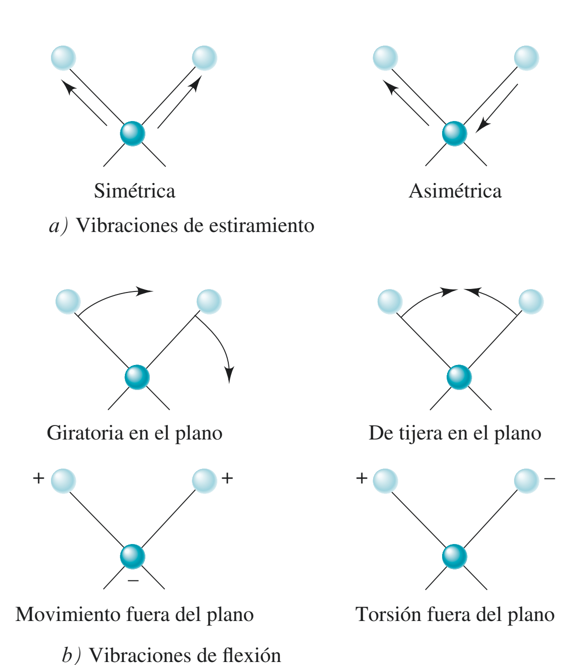


Figura 24.13 Tipos de vibraciones moleculares. El signo positivo indica el movimiento en el plano hacia afuera de la página; el signo negativo indica movimiento adentro de la página.

que correspondan exactamente con las energías indicadas por las longitudes de las cuatro flechas.

Absorción de la radiación ultravioleta y visible. Las flechas del centro en la figura 24.12 sugieren que las moléculas consideradas absorben radiación visible de cinco longitudes de onda (λ_1' a λ_5'), promoviendo así los electrones a los cinco niveles vibracionales del nivel electrónico excitado E_1. Los fotones ultravioleta, que son más energéticos, son requeridos para producir la absorción indicada por las cinco flechas del lado derecho.

La figura 24.12 sugiere que la absorción molecular en las regiones ultravioleta y visible produce **bandas de absorción** conformadas por líneas muy cercanas entre sí. Una molécula real tiene muchos más niveles de energía de los que pueden mostrarse en el diagrama. Por lo tanto, una banda típica de absorción consiste en un gran número de líneas. En una disolución, las especies absorbentes están rodeadas por moléculas de disolvente y la naturaleza de la banda de absorción molecular suele volverse difusa porque las colisiones tienden a propagar las energías de los estados cuánticos, dando lugar a picos de absorción tenues y continuos. La **figura 21.14** muestra los espectros visibles para la 1,2,4,5-tetrazina que se obtuvieron bajo tres condiciones diferentes: fase gaseosa, disolvente no polar y disolvente polar (disolución acuosa). Observe que en la fase gaseosa (figura 24.14*a*), las moléculas individuales de tetrazina están suficientemente separadas unas de otras para vibrar y rotar libremente, de tal manera que se observan varios picos de absorción como resultado de las transiciones entre varios estados vibracionales y rotacionales. Sin embargo, en el estado líquido y en los disolventes no polares (figura 24.14*b*), las moléculas de tetrazina son incapaces de rotar libremente y, como consecuencia, no se observa una fina estructura en el espectro. Además, en un disolvente polar como el agua (figura 24.14*c*), las colisiones e interacciones frecuentes entre las moléculas de tetrazina y las de agua ocasionan que se

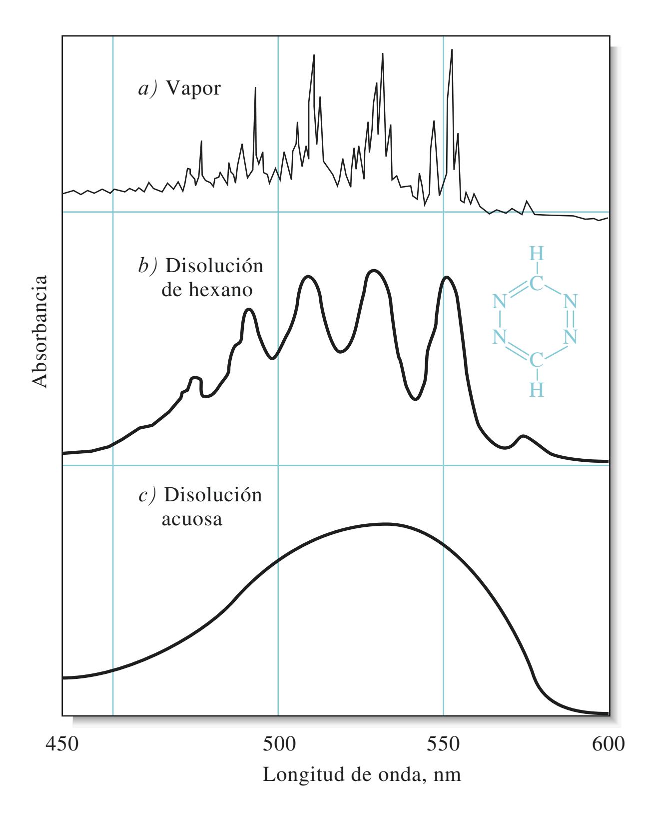


Figura 24.14 Espectros típicos de absorción visible. El compuesto analizado es 1,2,4,5-tetrazina. En *a)* se aprecia el espectro de la muestra en fase gaseosa, donde se pueden observar varias líneas que se deben a las transiciones electrónicas, vibracionales y rotacionales. En un disolvente no polar *b)* las transiciones electrónicas pueden ser observadas, pero se pierde la estructura vibracional y rotacional. En un disolvente polar *c)* las fuerzas intermoleculares causan que los picos electrónicos se junten para producir un único pico tenue de absorción. (Reproducido a partir de S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1263, DOI: 0.1039/JR9590001263, con el permiso de la *Royal Society of Chemistry*).

modifiquen energéticamente y en una forma irregular los niveles vibracionales. Por lo tanto, el espectro aparece como un único pico ensanchado. Las tendencias observadas en los espectros de tetrazina mostrados en esta figura son típicas de los espectros UV/visibles de otras moléculas registrados bajo las mismas condiciones.

24C.3 Límites de la ley de Beer

Hay pocas excepciones a la relación lineal entre la absorbancia y la longitud de la trayectoria a una concentración fija. Sin embargo, frecuentemente observamos desviaciones de la proporcionalidad directa entre absorbancia y concentración cuando la longitud de la trayectoria b es una constante. Algunas de estas desviaciones, llamadas **desviaciones reales**, son fundamentales y representan limitaciones reales a la ley. Otras son resultado del método que utilizamos para medir la absorbancia (**desviaciones instrumentales**) o de cambios químicos que ocurren cuando cambia la concentración (**desviaciones químicas**).

Limitaciones reales de la ley de Beer

La ley de Beer solo describe el comportamiento de la absorción de disoluciones diluidas, y en este sentido es una **ley limitante**. A concentraciones mayores que 0.01 M, las distancias promedio entre los iones o las moléculas de las especies absorbentes disminuyen hasta el punto en el que cada partícula afecta la distribución de la carga y, por lo tanto, el grado de absorción de sus vecinos. Debido a que el grado de interacción depende de la concentración, la ocurrencia de este fenómeno provoca desviaciones de la relación lineal entre absorbancia y concentración. A veces ocurre un efecto similar en las disoluciones diluidas de absorbentes que contienen altas concentraciones de otras especies, en particular de electrolitos. Cuando los iones están muy cerca uno del otro, la absortividad molar del analito puede ser alterada debido a las interacciones electrostáticas que conducen a desviaciones de la ley de Beer.

❮ En la ciencia, las leyes limitantes son aquellas que se cumplen bajo condiciones limitantes, como lo son las disoluciones diluidas. Además de la ley de Beer, la ley de Debye-Hückel (véase el capítulo 10) y la ley de la migración independiente, que describe la conductancia de la electricidad mediante iones, son leyes limitantes.

Desviaciones químicas

Como se muestra en el ejemplo 24.5, las desviaciones de la ley de Beer aparecen cuando las especies absorbentes experimentan asociación, disociación o reacción con el disolvente para dar lugar a productos que absorben de manera distinta al analito. El grado de dichas desviaciones puede predecirse a partir de las absortividades molares de las especies absorbentes y las constantes de equilibrio para estos equilibrios. Por desgracia, debido a que normalmente no tomamos en cuenta a estos procesos que afectan al analito, a menudo no es posible corregir las mediciones. Los equilibrios típicos que dan lugar a este efecto incluyen equilibrios monómero-dímero, equilibrios de formación de complejos metálicos donde está presente más de un complejo, equilibrios ácido/base y equilibrios de asociación disolvente-analito.

EJEMPLO 24.5

Se prepararon varias disoluciones que contenían distintas concentraciones del indicador ácido HIn con una $K_a = 1.42 \times 10^{-5}$ en HCl 0.1 M y en NaOH 0.1 M. En ambos medios, las gráficas de absorbancia tanto a 430 nm como a 570 nm con respecto a la concentración total del indicador resultaron no ser lineales. Sin embargo, las especies individuales HIn o In^- cumplen la ley de Beer a 430 nm y 570 nm en ambos medios. Por lo tanto, si conocemos las concentraciones de equilibrio de HIn y In^- podríamos compensar el hecho de que ocurre la disociación de

(continúa)

HIn. Sin embargo, generalmente se desconocen las concentraciones individuales y solo se conoce la concentración total $c_{total} = [HIn] + [In^-]$. Vamos a calcular la absorbancia para una disolución con $c_{total} = 2.00 \times 10^{-5}$ M. La magnitud de la constante de disociación ácida sugiere que, para efectos prácticos, el indicador está completamente en su forma no disociada (HIn) en la disolución de HCl y completamente disociado como In^- en NaOH. Se encontró que las absortividades molares en las dos longitudes de onda fueron

	ε_{430}	ε_{570}
HIn (disolución de HCl)	6.30×10^2	7.12×10^3
In^- (disolución de NaOH)	2.06×10^4	9.60×10^2

Ahora queremos determinar las absorbancias (en una celda de 1.00 cm) de las disoluciones no amortiguadas del indicador, que varían en concentración de 2.00×10^{-5} M a 16.00×10^{-5} M. Primero vamos a determinar la concentración de HIn e In^- en la disolución no amortiguada 2×10^{-5} M. A partir de la ecuación de la reacción de disociación, sabemos que $[H^+] = [In^-]$. Por otra parte, la expresión del balance de masas para el indicador nos indica que $[In^-] + [HIn] = 2.00 \times 10^{-5}$ M. Al sustituir estas relaciones dentro de la expresión de Ka, encontramos que

$$\frac{[In^-]^2}{2.00 \times 10^{-5} - [In^-]} = 1.42 \times 10^{-5}$$

Esta *ecuación* puede resolverse para dar $[In^-] = 1.12 \times 10^{-5}$ M y $[HIn] = 0.88 \times 10^{-5}$ M. Las absorbancias a las dos longitudes de onda fueron determinadas al sustituir los valores de ε, b, y c en la ecuación 24.13 (ley de Beer). El resultado es que $A_{430} = 0.236$ y $A_{570} = 0.073$. Podemos calcular A de la misma manera para otros valores de c_{total}. La **tabla 24.4** muestra los datos adicionales obtenidos de la misma manera. La **figura 24.15** muestra gráficas obtenidas a las dos longitudes de onda, construidas a partir de datos obtenidos de una forma similar.

Desafío: Realice los cálculos para confirmar que $A_{430} = 0.596$ y $A_{570} = 0.401$ para una disolución en la cual la concentración analítica de HIn es 8.00×10^{-5} M.

Las gráficas de la figura 24.15 ilustra los tipos de desviaciones de la ley de Beer que ocurren cuando el sistema absorbente experimenta disociación o asociación. Observe que la dirección de la curvatura es opuesta a las dos longitudes de onda.

TABLA 24.4

Datos de absorbancia para varias concentraciones del indicador descrito en el ejemplo 24.5.

c_{HIn}, M	[HIn]	$[In^-]$	A_{430}	A_{570}
2.00×10^{-5}	0.88×10^{-5}	1.12×10^{-5}	0.236	0.073
4.00×10^{-5}	2.22×10^{-5}	1.78×10^{-5}	0.381	0.175
8.00×10^{-5}	5.27×10^{-5}	2.73×10^{-5}	0.596	0.401
12.0×10^{-5}	8.52×10^{-5}	3.48×10^{-5}	0.771	0.640
16.0×10^{-5}	11.9×10^{-5}	4.11×10^{-5}	0.922	0.887

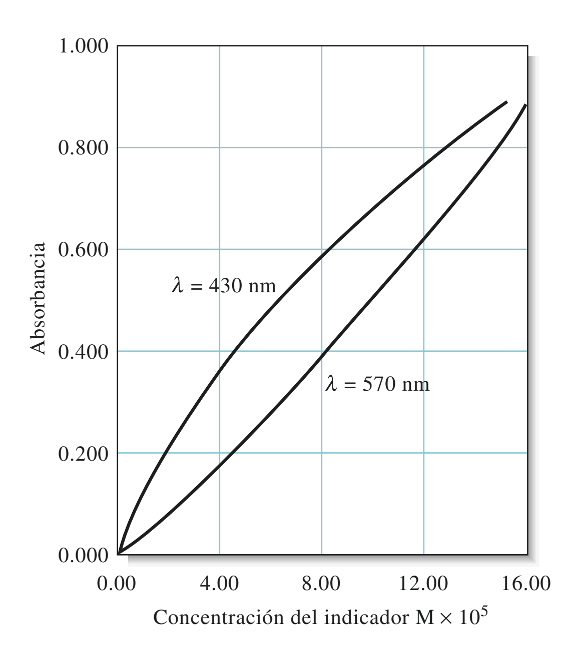


Figura 24.15 Desviaciones químicas de la ley de Beer para disoluciones no amortiguadas del indicador HIn. Los valores de absorbancia fueron calculados a varias concentraciones del indicador, como se muestra en el ejemplo 24.5. Observe que hay desviaciones positivas a 430 nm y negativas a 570 nm. A 430 nm, la absorbancia se debe principalmente a la forma ionizada In^- del indicador y de hecho es proporcional a la fracción ionizada. La fracción ionizada varía de manera no lineal con la concentración total. En las concentraciones totales más bajas ([HIn] + $[In^-]$), la fracción ionizada es mayor que en las concentraciones totales más altas. Por lo tanto, ocurre un error positivo. A 570 nm, la absorbancia se debe principalmente al ácido no disociado HIn. La fracción en esta forma empieza como una pequeña cantidad y aumenta de manera no lineal con la concentración total, dando lugar a la desviación negativa que se muestra.

Desviaciones instrumentales: radiación policromática

Las desviaciones a la ley de Beer suelen ocurrir cuando se utiliza radiación policromática para medir la absorbancia.

La ley de Beer aplica estrictamente solo cuando las mediciones son realizadas con fuentes de radiación monocromática. En la práctica, las fuentes policromáticas que tienen una distribución continua de longitudes de onda se utilizan en conjunto con una rejilla o un filtro para aislar una banda casi simétrica de longitudes de onda alrededor de la longitud de onda que será empleada (véase el capítulo 25, sección 25A.3).

La siguiente derivación muestra el efecto de la radiación policromática sobre la ley de Beer. Considere un haz de radiación que consiste en solo dos longitudes de onda λ' y λ''. Asumiendo que la ley de Beer aplica estrictamente para cada longitud de onda, podemos escribir para λ'

$$A' = \log \frac{P_0'}{P'} = \varepsilon' bc$$

o

$$\frac{P_0'}{P'} = 10^{\varepsilon' bc}$$

donde P_0' es la energía incidente y P' es la energía resultante en λ'. Los símbolos b y c son la longitud de la trayectoria y la concentración del absorbente, y ε' es la absortividad molar en λ'. Entonces,

$$P' = P_0' 10^{-\varepsilon' bc}$$

De manera similar, para λ'',

$$P'' = P_0'' 10^{-\varepsilon'' bc}$$

Cuando se realiza una medición de absorbancia con radiación compuesta de ambas longitudes de onda, la energía del haz que surge de la disolución es la suma de las energías que emergen de las dos longitudes de onda $P' + P''$. De igual forma, la energía incidente total es la suma $P_0' + P_0''$. Por lo tanto, la absorbancia medida A_m es

$$A_m = \log\left(\frac{P'_0 + P''_0}{P' + P''}\right)$$

Entonces sustituimos por P' y P'' y encontramos que

$$A_m = \log\left(\frac{P'_0 + P''_0}{P'_0\,10^{-\varepsilon' bc} + P''_0\,10^{-\varepsilon'' bc}}\right)$$

o

$$A_m = \log(P'_0 + P''_0) - \log(P'_0\,10^{-\varepsilon' bc} + P''_0\,10^{-\varepsilon'' bc})$$

Observamos que, cuando $\varepsilon' = \varepsilon''$, esta ecuación se simplifica a

$$\begin{aligned} A_m &= \log(P'_0 + P''_0) - \log[(P'_0 + P''_0)(10^{-\varepsilon' bc})] \\ &= \log(P'_0 + P''_0) - \log(P'_0 + P''_0) - \log(10^{-\varepsilon' bc}) \\ &= \varepsilon' bc = \varepsilon'' bc \end{aligned}$$

Los espectrofotómetros de alta calidad producen bandas estrechas de radiación y son menos susceptibles a experimentar desviaciones de la ley de Beer causadas por la radiación policromática que los instrumentos de baja calidad.

y se cumple la ley de Beer. Sin embargo, como se muestra en la **figura 24.16**, la relación entre A_m y la concentración ya no es lineal cuando las absortividades molares difieren. Además, conforme aumenta la diferencia entre ε' y ε'', la desviación de la linealidad también aumenta. Cuando se expande esta derivación para incluir longitudes de onda adicionales, el efecto se mantiene igual.

Si las bandas de las longitudes de onda seleccionadas para mediciones espectrofotométricas corresponden a una región del espectro de absorción en la cual la absortividad molar es esencialmente constante, entonces las desviaciones de la ley de Beer serán mínimas. Muchas bandas moleculares en la región UV/visible del espectro encajan en esta descripción. Para estas bandas se cumple la ley de Beer, como se demuestra en la banda *A* de la **figura 24.17**. Por otro lado, algunas bandas de absorción en la región UV/visible son muy estrechas y las desviaciones de la ley de Beer son comunes, como se ilustra para la banda *B* en la figura 24.17. Para evitar dichas desviaciones, es mejor seleccionar una banda de una longitud de onda cercana a la longitud de onda de máxima absorción, donde la absortividad del analito cambia poco con la longitud de onda. Las líneas de absorción atómica son tan estrechas que requieren fuentes especiales para apegarse a la ley de Beer, como se explica en el capítulo 25, sección 25A.2.

La **luz policromática**, literalmente *luz multicolor*, es luz de muchas longitudes de onda, como la de una lámpara de tungsteno. La luz que es esencialmente monocromática puede ser producida mediante filtración, difracción o refracción de la luz policromática, como se explica en el capítulo 25, sección 25A.3.

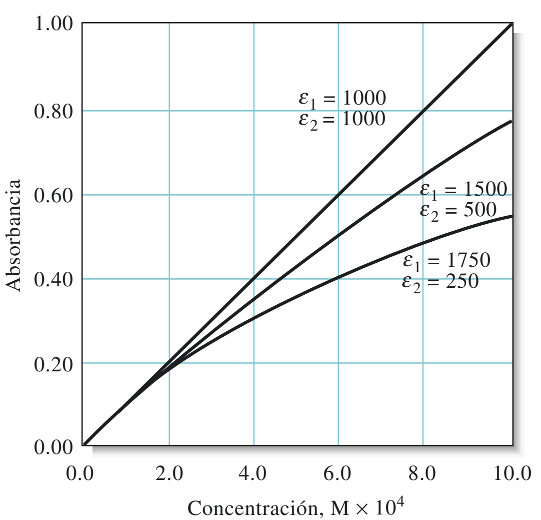


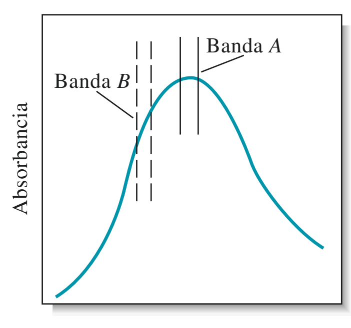
Figura 24.16 Desviaciones de la ley de Beer con radiación policromática. El absorbente tiene las absortividades molares indicadas a dos longitudes de onda λ' y λ''.

Desviaciones instrumentales: la luz errante

La radiación esporádica, usualmente llamada **luz errante**, es definida como la radiación del instrumento que está fuera de la banda de la longitud de onda nominal elegida para la determinación. Esta radiación errante o esporádica a menudo es el resultado de la dispersión y reflexión que ocurre en las superficies de rejillas, lentes o espejos, filtros y ventanas. Cuando se realizan las mediciones en presencia de la luz esporádica, la absorbancia registrada A' está dada por

$$A' = \log\left(\frac{P_0 + P_s}{P + P_s}\right)$$

donde P_s es la energía radiante de la luz esporádica. La **figura 24.18** muestra una gráfica de la absorbancia aparente A' frente a la concentración de varios niveles de P_s, relativos a P_0. La luz difusa siempre hace que la absorbancia aparente sea menor que la absorbancia real. Las desviaciones causadas por la luz esporádica son más significativas en valores de absorbancia altos. Debido a que los niveles de la radiación esporádica pueden ser tan altos como 0.5% en los instrumentos modernos, los niveles de absorbancia mayores que 2.0 rara vez son medidos, a menos que se tomen precauciones especiales o que se utilicen instrumentos con luz esporádica extremadamente baja. Algunos filtros accesibles muestran desviaciones a la ley de Beer en absorbancias tan bajas como 1.0 debido a los altos niveles de luz esporádica o por la presencia de luz policromática.



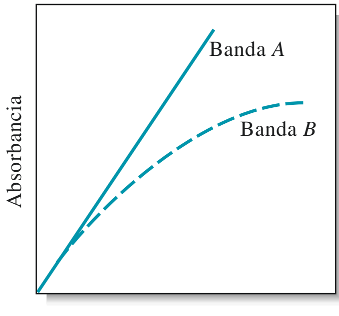


Figura 24.17 El efecto de la radiación policromática sobre la ley de Beer. En el espectro de absorción de la parte superior, la absortividad del analito parece ser casi constante sobre la banda *A* de la fuente. Observe en la parte inferior de la gráfica de la ley de Beer que al utilizar la banda *A* se obtiene una relación lineal. En el espectro, la banda *B* coincide con una región del espectro en la que la absortividad del analito cambia. Observe la considerable desviación de la ley de Beer que resulta en la gráfica inferior.

Celdas desiguales

Otra desviación casi trivial, pero importante, de la desviación a la ley de Beer es causada por las celdas desiguales. Si las celdas que contienen las disoluciones del analito y del blanco no son de la misma longitud de trayectoria y equivalentes en sus características ópticas, se observará una ordenada al origen en la curva de calibración y $A = \varepsilon bc + k$ será la ecuación para la curva, en lugar de la ecuación 24.8. Este error puede evitarse si se utilizan celdas con las mismas características o utilizando un método de regresión lineal para calcular tanto la pendiente como la ordenada al origen de la curva de calibración. En la mayoría de los casos la regresión lineal es la mejor estrategia, porque también puede observarse una ordenada al origen si la disolución del blanco no compensa totalmente las interferencias. Otra manera de evitar el problema de las celdas desiguales en instrumentos de un solo haz es utilizando una misma celda y dejándola en la misma posición tanto

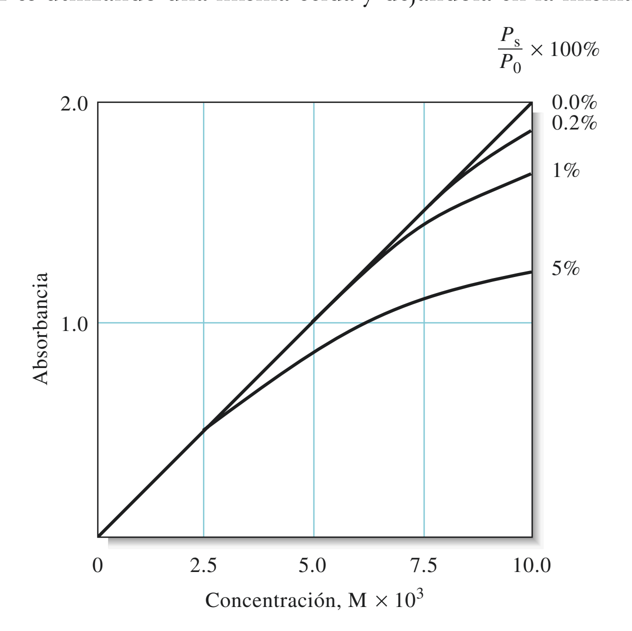


Figura 24.18 Desviación de la ley de Beer causada por varios niveles de luz esporádica. Observe que la absorbancia disminuye cuando la concentración en la luz esporádica aumenta. La luz esporádica siempre limita el valor máximo de absorbancia que se puede obtener debido a que, cuando la absorbancia es alta, el poder radiante transmitido a través de la muestra puede llegar a ser comparable a, o menor que el nivel de la luz esporádica.

para la medición del blanco como para la del analito. Después de obtener la lectura del blanco, la celda es vaciada por aspiración, lavada y llenada con la disolución del analito.



Resumen de hoja de cálculo En el capítulo 12 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, las hojas de cálculo son presentadas para modelar los efectos del equilibrio químico y la luz errante en las mediciones de absorción. Las variables físicas y químicas pueden ser modificadas para observar sus efectos en las lecturas de los instrumentos.

24D EMISIÓN DE LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

Las especies químicas pueden ser inducidas a emitir luz mediante 1) bombardeo con electrones; 2) calentamiento en plasma, flama o arco eléctrico; o 3) irradiación con un haz de luz.

Los átomos, iones y moléculas pueden ser excitados hacia uno o más niveles de energía mayor mediante varios procesos, incluyendo el bombardeo con electrones u otras partículas elementales; exposición a plasma de alta temperatura, flama, o arco eléctrico; o la exposición a una fuente de radiación electromagnética. El tiempo de vida de una especie excitada generalmente es transitorio (10^{-9} a 10^{-6} s), y la relajación hacia un nivel de energía menor o hacia el estado basal se lleva a cabo con la liberación del exceso de energía en forma de radiación electromagnética, calor, o de ambas.

24D.1 Espectros de emisión

La radiación de una fuente se caracteriza por medio de un espectro de emisión, que usualmente toma la forma de una gráfica de la potencia relativa de la radiación emitida como función de la longitud de onda o la frecuencia. La **figura 24.19** ilustra un típico espectro de emisión, el cual fue obtenido al aspirar una disolución de salmuera en una flama de oxihidrógeno. En la imagen se superpusieron tres tipos de espectros: un **espectro de líneas**, un **espectro de bandas** y un **espectro continuo**. El espectro de líneas, las líneas marcadas en la figura 24.19, consiste en una serie líneas espectrales nítidas y bien definidas causadas por la excitación de átomos individuales. El espectro de bandas, con las bandas marcadas, está compuesto por varios grupos de líneas tan estrechamente espaciados que no están completamente resueltas. La fuente de las bandas son pequeñas moléculas o radicales en la flama de la fuente. Finalmente, el espectro continuo, mostrado como una línea verde punteada en la figura, es responsable del aumento en el fondo que aparece por encima de los 350 nm. Los espectros de líneas y bandas están superpuestos en el continuo. La fuente del continuo es descrita en la página 677.

La amplitud de la línea de átomos en un medio como una flama o un plasma es de aproximadamente 0.1–0.01 Å. Las longitudes de onda de las líneas atómicas son únicas para cada elemento y a menudo son utilizadas para el análisis cualitativo.

Espectros de líneas

Los espectros de líneas se producen cuando las especies radiantes son átomos o iones individuales que está bien separados, como en un gas. Las partículas individuales en un medio gaseoso se comportan independientemente unas de las otras, y el espectro en la mayoría de los medios consiste en series de líneas nítidas con anchos de $10^{-1}-10^{-2}$ Å ($10^{-2}-10^{-3}$ nm). En la figura 24.19 se identifican las líneas para el sodio, el potasio, el estroncio, el calcio y el magnesio.

El diagrama de los niveles de energía en la **figura 24.20** muestra la fuente de tres de las líneas que aparecen en el espectro de emisión de la figura 24.19. La línea horizontal marcada como 3*s* en la figura 24.20 corresponde a la energía más baja, o estado basal, del átomo E_0. Las líneas horizontales marcadas como 3*p*, 4*p*, y 4*d* son tres niveles electrónicos de alta energía del sodio. Observe que cada uno de los estados *p* y *d* se divide entre dos niveles de energía muy próximos entre sí como resultado del espín del electrón. El único electrón de la capa externa en el estado basal del orbital 3*s* de un átomo de sodio puede ser excitado dentro de cualquiera de estos niveles mediante absorción de energía térmica,

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

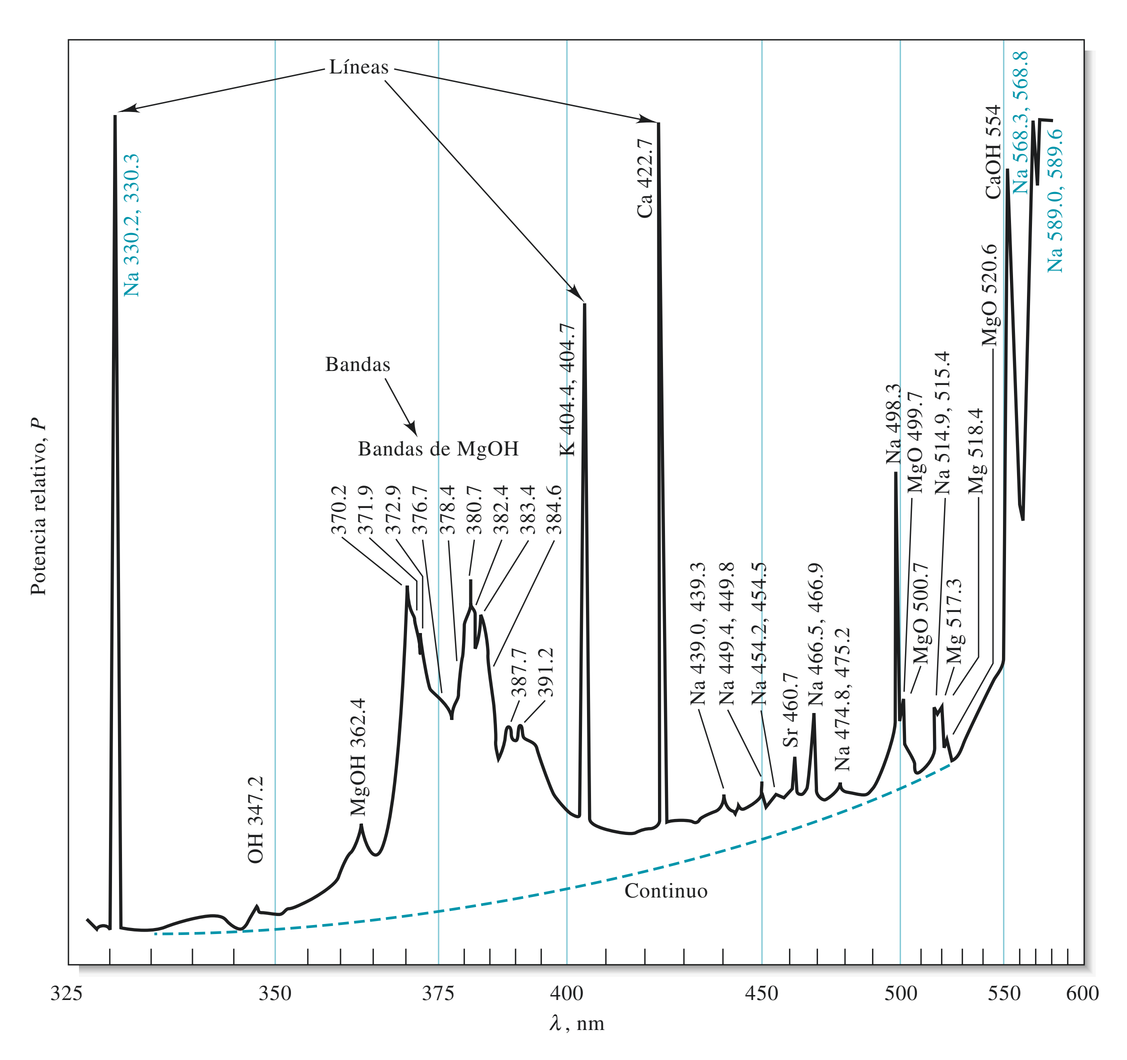


Figura 24.19 Espectro de emisión de una muestra de salmuera obtenido mediante una flama de oxihidrógeno. El espectro consiste en los espectros superpuestos de líneas, bandas y el continuo de los componentes de la muestra y de la flama. Las longitudes de onda características de las especies que contribuyen al espectro se enumeran al lado de cada característica. (R. Hermann y C. T. J. Alkemade, *Chemical Analysis by Flame Photometry*, 2a. ed., Nueva York: Interscience, 1979, p. 484.)

eléctrica o radiante. Los niveles de energía E_{3p} y E'_{3p} representan las energías del átomo cuando este electrón ha sido promovido hacia los dos estados $3p$ mediante absorción. La promoción hacia estos estados está representada por la línea verde entre los niveles $3s$ y los dos $3p$ en la figura 24.20. Unos pocos nanosegundos después de la excitación, el electrón regresa desde el estado $3p$ hacia el estado basal, emitiendo un fotón cuya longitud de onda está dada por la ecuación 24.3.

$$\lambda_1 = \frac{hc}{(E_{3p} - E_0)} = 589.6 \text{ nm}$$

De igual manera, la relajación del estado $3p'$ al estado basal produce un fotón con $\lambda_2 =$ 589.0 nm. Este proceso de emisión es mostrado una vez más por la línea verde entre los niveles $3s$ y $3p$ en la figura 24.20. El resultado es que el proceso de emisión desde los niveles $3p$ estrechamente espaciados produce dos líneas correspondientes estrechamente espaciadas en el espectro de emisión conocidas como **doblete**. Estas líneas, indicadas por las transiciones marcadas como D_1 y D_2 en la figura 24.20, son las famosas líneas “D” de

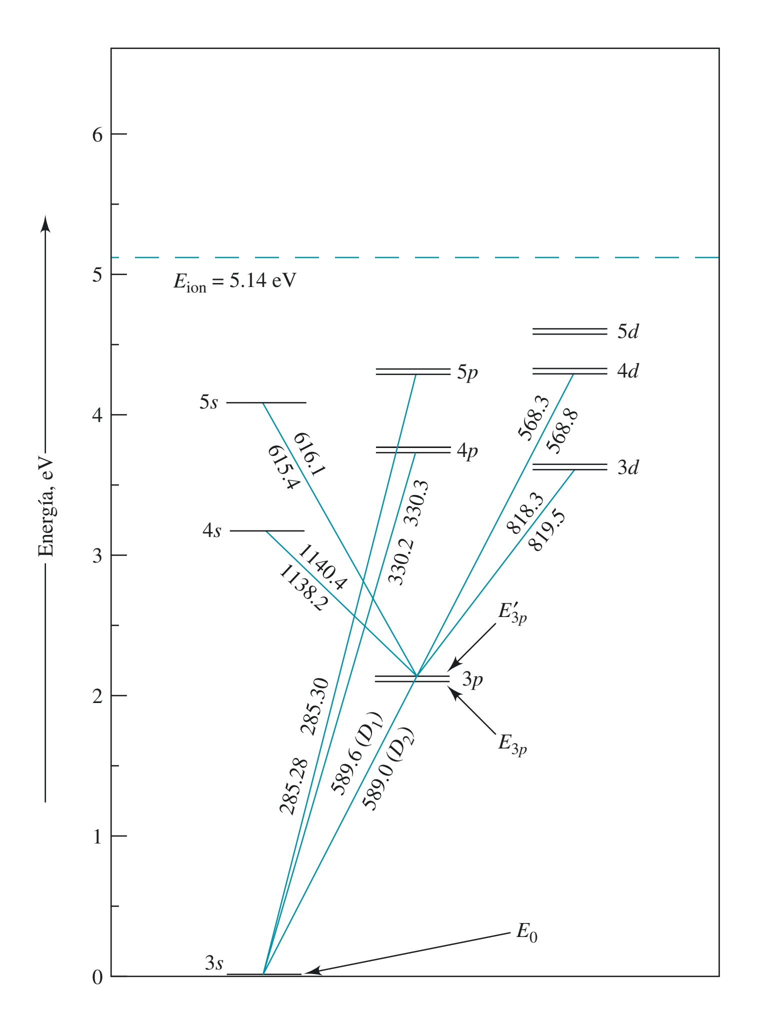


Figura 24.20 Diagrama de los niveles de energía para el sodio en el que las líneas horizontales representan los orbitales atómicos, los cuales están identificados con sus respectivas marcas. La escala vertical es la energía del orbital en electrón volts (eV), y las energías de los estados excitados relativos al estado basal del orbital 3*s* pueden ser leídas a partir del eje vertical. Las líneas en color muestran las transiciones permitidas que resultan en la emisión de varias longitudes de onda (en nm), indicadas sobre cada línea. La línea horizontal punteada representa la energía de ionización del sodio. (INGLE, JAMES D., CROUCH, STANLEY R., *SPECTROCHEMICAL ANALYSIS*, 1a. edición, © 1988, p. 206. Reimpreso con autorización de Pearson Education, Inc., Upper Saddle River, NJ.)

Fraunhofer que describimos en el artículo 24.1. Son tan intensas que están completamente fuera de la escala en la esquina superior derecha del espectro de emisión en la figura 24.19.

La transición del estado de mayor energía 4*p* al estado basal (véase la figura 24.20) produce un segundo doblete a una longitud de onda más corta. La línea que aparece aproximadamente a 330 en la figura 24.19 resulta de estas transiciones. La transición 4*d* hacia 3*p* produce un tercer doblete a aproximadamente 568 nm. Observe que todos estos dobletes aparecen como una sola línea en el espectro de emisión de la figura 24.19. Esto es producto de la resolución limitada del espectrofotómetro utilizado para producir el espectro, como discutiremos en las secciones 25A.3 y 28A.4. Es importante señalar que las longitudes de onda emitidas son idénticas a las longitudes de onda de los picos de absorción para el sodio (véase la figura 24.11) debido a que las transiciones ocurren entre los mismos pares de estados.

A primera vista parece que la radiación puede ser absorbida y emitida por átomos entre cualquier par de los estados mostrados en la figura 24.20, pero solo están permitidas algunas transiciones, mientras que otras están prohibidas. Las transiciones que están permitidas y prohibidas para producir líneas en los espectros atómicos de los elementos están determinadas por las leyes de la mecánica cuántica en las llamadas **reglas de selección**. Estas reglas van más allá del objetivo de nuestra discusión.[4]

[4]Véase J. D. Ingle, Jr., y S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988, p. 205.

Espectros de bandas

A menudo los espectros de bandas son producidos en fuentes espectrales debido a la presencia de radicales gaseosos o pequeñas moléculas. Por ejemplo, en la figura 24.19 están marcadas bandas para OH, MgOH y MgO, y consisten en una serie de líneas estrechamente espaciadas que no están del todo resueltas por el instrumento utilizado para obtener el espectro. Las bandas surgen de los numerosos niveles vibracionales cuantizados que están superpuestos en el nivel de energía electrónico del estado basal de una molécula. Para una descripción más extensa de los espectros de bandas, véase la sección 28B.3.

❮ Un espectro de emisión de bandas está compuesto por muchas líneas muy cercanas entre sí que son difíciles de resolver.

Espectro continuo

Como se muestra en la **figura 24.21**, un espectro continuo de radiación se produce cuando sólidos como el carbono y el tungsteno son calentados hasta la incandescencia. La radiación térmica de este tipo, la cual es llamada **radiación de cuerpo negro**, es más característica de la temperatura de la superficie de emisión que de la superficie del material. La radiación de cuerpo negro es producida por las innumerables oscilaciones atómicas y moleculares excitadas en el sólido condensado por la energía térmica. Observe que los picos de energía en la figura 24.21 se desplazan hacia longitudes de onda más cortas cuando aumenta la temperatura. Como muestra la figura, se requieren temperaturas muy altas para provocar que una fuente excitada térmicamente emita una fracción sustancial de su energía en forma de radiación ultravioleta.

❮ Un espectro continuo no tiene carácter de línea y generalmente es producido calentando sólidos a una alta temperatura.

Parte de la radiación de fondo continua en el espectro de flama mostrado en la figura 24.19 corresponde tal vez a emisión térmica de las partículas incandescentes en la flama. Observe que este fondo disminuye rápidamente conforme la longitud de onda se acerca a la región ultravioleta del espectro.

Los sólidos que se calientan son fuentes importantes de radiación infrarroja, visible y ultravioleta de mayor longitud de onda para instrumentos analíticos, como veremos en el capítulo 25.

Efecto de la concentración sobre los espectros de línea y de banda

La energía radiante P de una línea o de una banda depende directamente del número de átomos o moléculas excitados, que es proporcional a la concentración total c de las especies presentes en la fuente. Por lo tanto, podemos escribir

$$P = kc \tag{24.16}$$

donde k es una constante de proporcionalidad. Esta relación es la base de espectroscopia de emisión cuantitativa, que se describe con detalle en la sección 28C.

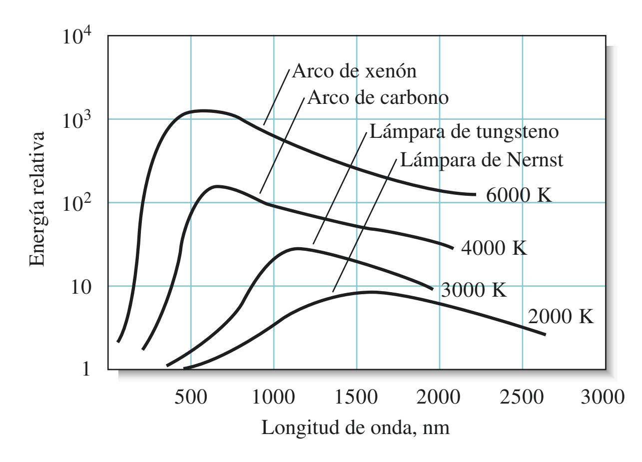
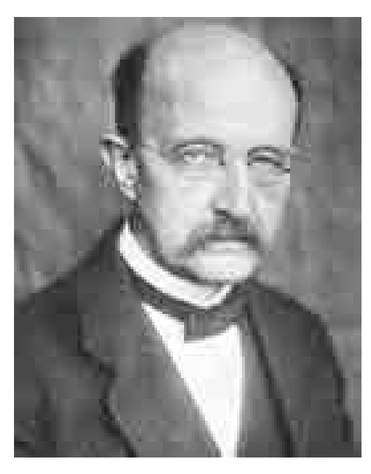


Figura 24.21 Curvas de radiación de cuerpo negro para varias fuentes de luz. Observe el desplazamiento en las longitudes de onda de máxima emisión conforme cambia la temperatura de las fuentes.



En 1900, Max Planck (1858–1947) descubrió una ecuación (ahora llamada ley de radiación de Planck) que modeló, de manera casi perfecta, curvas como las mostradas en la figura 24.21. Planck dio seguimiento a su descubrimiento al desarrollar una teoría en la que hizo dos suposiciones atrevidas con respecto a los átomos y moléculas oscilantes en los radiadores de cuerpo negro. Él asumió 1) que estas especies solo podían tener energías discretas y 2) que podían absorber o emitir energía en unidades discretas o cuantos. Estas suposiciones, que están implícitas en la ecuación 24.3, sentaron las bases para el desarrollo de la teoría cuántica.

La **fluorescencia de resonancia** es una radiación cuya longitud de onda es idéntica a la de la radiación que estimuló la fluorescencia.

24D.2 Emisión por fluorescencia y fosforescencia

La fluorescencia y la fosforescencia son procesos analíticamente importantes en los cuales los átomos o moléculas son excitados por la absorción de un haz de radiación electromagnética. Las especies excitadas se relajan entonces al estado basal, liberando su exceso de energía en forma de fotones. La fluorescencia ocurre de manera más rápida que la fosforescencia y generalmente se completa en 10^{-5} s o menos a partir del tiempo de excitación. La emisión de fosforescencia se puede extender durante minutos o incluso horas después de haber cesado la irradiación. La fluorescencia es considerablemente más importante que la fosforescencia en química analítica, por lo que nuestras discusiones se enfocarán principalmente en la fluorescencia.

Fluorescencia atómica

Los átomos gaseosos fluorescen cuando son expuestos a una radiación cuya longitud de onda coincide exactamente con las líneas de absorción (o emisión) del elemento en cuestión. Por ejemplo, los átomos gaseosos de sodio son promovidos al estado de energía excitado, E_{3p}, mostrado en la figura 24.20 a través de la absorción de radiación a 589 nm. La relajación puede tener lugar mediante la reemisión de radiación de una longitud de onda idéntica. Cuando las longitudes de onda de excitación y emisión son las mismas, la emisión resultante se llama **fluorescencia de resonancia**. Los átomos de sodio también pueden mostrar fluorescencia de resonancia cuando son expuestos a radiación de 330 nm o 285 nm. Sin embargo, el elemento también puede producir fluorescencia no resonante al relajarse primero desde E_{5p} o E_{4p} hacia el nivel de energía E_{3p} a través de una serie de colisiones no radiantes con otras especies en el medio. La posterior relajación al estado basal puede tener lugar ya sea a través de la emisión de un fotón a 589 nm o mediante una posterior desactivación colisional.

Fluorescencia molecular

La fluorescencia es un proceso de fotoluminescencia en el cual los átomos o las moléculas son excitados mediante la absorción de radiación electromagnética, como se muestra en la **figura 24.22*a***.

Las especies excitadas se relajan entonces hacia el estado basal, liberando su exceso de energía en forma de fotones. Como hemos mencionado, el tiempo de vida de las especies excitadas es breve porque existen varios mecanismos mediante los cuales un átomo o una molécula excitados pueden ceder su exceso de energía y relajarse hacia su estado basal. Dos de los mecanismos más importantes, la **relajación no radiante** y la **emisión de fluorescencia**, son ilustrados en las **figuras 24.22*b*** y **figuras 24.22*c***.

Relajación no radiante. En la figura 24.22*b* se muestran dos tipos de relajación no radiante. La **desactivación vibracional**, o **relajación**, representada por las flechas cortas y onduladas entre los niveles de energía vibracional, tiene lugar durante las colisiones entre las moléculas excitadas y las moléculas del disolvente. Durante las colisiones, el exceso de energía vibracional es transferido hacia las moléculas del disolvente en una serie de pasos, como se indica en la figura. La ganancia en energía vibracional del disolvente se refleja como un pequeño incremento en la temperatura del medio. La relajación vibracional es un proceso tan eficiente que el promedio del tiempo de vida de un estado vibracional excitado es de aproximadamente 10^{-15} s. También se puede presentar la relajación no radiante entre el nivel vibracional más bajo de un estado electrónico excitado y el nivel vibracional superior. Este tipo de relajación, el cual es llamado **conversión interna**, representado por las dos flechas curveadas más largas en la figura 24.22*b*, es mucho menos eficiente que la relajación vibracional, por lo que el promedio del tiempo de vida de un estado electrónico excitado es de entre 10^{-9} y 10^{-6} s. Los mecanismos mediante los cuales ocurre este tipo de relajación no son completamente entendidos, pero el efecto neto es nuevamente un pequeño incremento en la temperatura del medio.

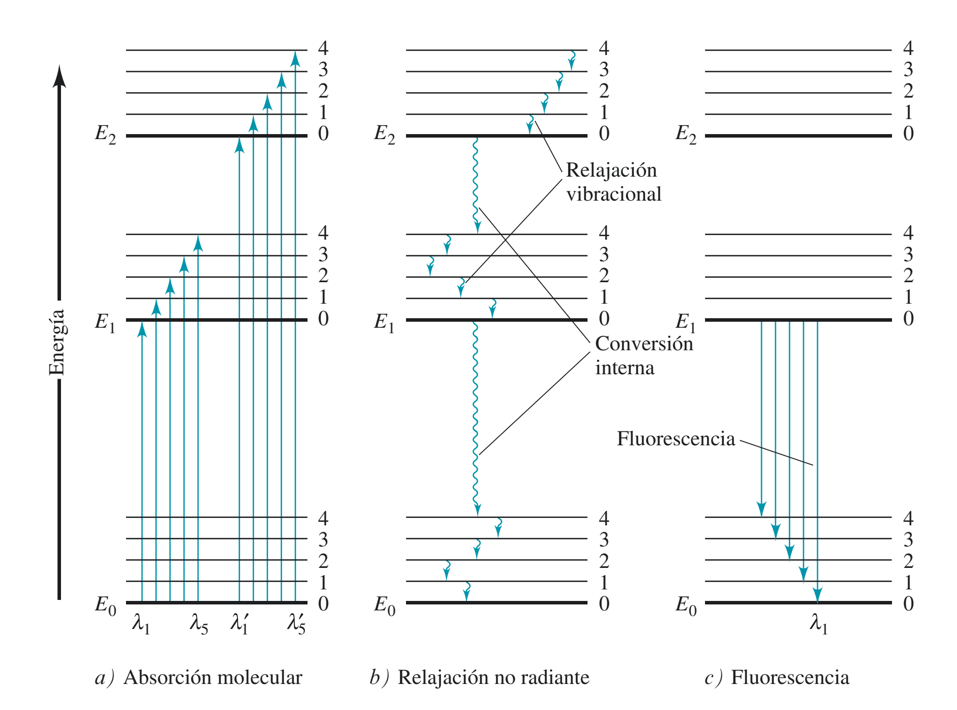


Figura 24.22 Diagrama de niveles de energía mostrando algunos de los cambios de energía que ocurren durante la absorción, la relajación no radiante y la fluorescencia de una especie molecular.

Fluorescencia. El número relativo de moléculas es pequeño, ya que la fluorescencia requiere de características estructurales que hacen más lenta la velocidad de los procesos de relajación no radiante ilustrados en la figura 24.22*b* y aumentan la velocidad de emisión de fluorescencia mostrada en la figura 24.22*c*. La mayoría de las moléculas carecen de estas características y experimentan relajación no radiante a una velocidad que es significativamente mayor que la velocidad de relajación radiante; por lo tanto, no ocurre la fluorescencia. Como se muestra en la figura 24.22*c*, las bandas de radiación se producen cuando las moléculas se relajan desde el estado vibracional más bajo de un estado excitado, E_1, hacia los varios niveles vibracionales del estado basal, E_0. Al igual que las bandas de absorción molecular, las bandas de fluorescencia molecular están conformadas por líneas estrechamente espaciadas que por lo general son difíciles de resolver. Observe que la transición desde E_1 hacia el estado vibracional más bajo del estado basal (λ_1) tiene la mayor energía de todas las transiciones en la banda. Como resultado, todas las otras líneas que terminan en niveles vibracionales mayores del estado basal son menores en energía y producen emisión de fluorescencia a longitudes de onda mayores que λ_1. En otras palabras, las bandas de fluorescencia molecular constan en gran parte de líneas que son mayores en longitud de onda que la banda de radiación absorbida responsable de su excitación. Este desplazamiento en la longitud de onda se llama **desplazamiento de Stokes**. El capítulo 27 contiene una descripción más detallada de la fluorescencia molecular.

El **desplazamiento de Stokes** se refiere a la radiación de fluorescencia que ocurre a longitudes de onda mayores que la longitud de onda de la radiación utilizada para excitar la fluorescencia.



Para aprender más acerca de la ley de Beer, utilice un navegador web para encontrar el "*Glossary of Terms Used in Photochemistry*" (Glosario de términos utilizados en fotoquímica) de la IUPAC. Encuentre cómo la absortividad molar (el Glosario de la IUPAC utiliza el término **coeficiente de absorción molar**) de un compuesto (ε) se relaciona con la absorción de la sección transversal (σ). Multiplique la absorción de la sección transversal por el número de Avogadro y observe el resultado. ¿Cómo cambiaría el resultado si la absorbancia estuviera expresada como $A = -\ln(P/P_0)$ en lugar de la definición común en términos de logaritmos base 10? ¿Cuáles son las unidades de σ? ¿Cuál de las cantidades ε o σ es una cantidad macroscópica? ¿Cuál de los términos es más descriptivo, la absortividad molar o el coeficiente de absorción molar? Explique y justifique su respuesta.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

***24.1** En una disolución de pH 5.3, el indicador púrpura de bromocresol produce un color amarillo, pero cuando el pH es 6.0, el indicador en la disolución cambia al color púrpura. Analice por qué se observan estos colores en términos de las regiones de longitud de onda y los colores absorbidos y transmitidos.

24.2 ¿Cuál es la relación entre
- **a)* absorbancia y transmitancia?
- *b)* absortividad *a* y absortividad molar ε?

***24.3** Identifique los factores que causan que la relación de la ley de Beer sea no lineal.

24.4 Describa las diferencias entre las desviaciones "reales" de la ley de Beer y aquellas debidas a los factores instrumentales o químicos.

24.5 ¿En qué se parece una transición electrónica a una transición vibracional? ¿En qué difieren?

24.6 Calcule la frecuencia en hertz de
- **a)* un haz de rayos X con una longitud de onda de 2.65 Å.
- *b)* una línea de emisión de cobre a 211.0 nm.
- **c)* la línea a 694.3 nm producida por un láser de rubí.
- *d)* la salida de un láser de CO_2 a 10.6 μm.
- **e)* un pico de absorción infrarroja a 19.6 μm.
- *f)* un haz de microondas a 1.86 cm.

24.7 Calcule la longitud de onda en centímetros de
- **a)* una torre de aeropuerto que transmite a 118.6 MHz.
- *b)* un VOR (radioayuda para la navegación) que transmite a 114.10 kHz.
- **c)* una señal de RMN (resonancia magnética nuclear) a 105 MHz.
- *d)* un pico de absorción infrarroja con un número de onda de 1210 cm^{-1}.

24.8 Un sofisticado instrumento de ultravioleta/visible/IR cercano tiene un intervalo de longitudes de onda de 185 a 3000 nm. ¿Cuáles son sus intervalos de número de onda y de frecuencia?

***24.9** Un espectrofotómetro típico y simple de infrarrojo abarca un intervalo de longitud de onda de 3 a 15 μm. Expese el intervalo
a) en números de onda y *b)* en hertz.

24.10 Calcule la frecuencia en hertz y la energía en joules de un fotón de rayos X con una longitud de onda de 2.70 Å.

***24.11** Calcule la longitud de onda y la energía en joules asociadas con una señal a 220 MHz.

24.12 Calcule la longitud de onda de
- **a)* la línea de sodio a 589 nm en una disolución acuosa con un índice de refracción de 1.35.
- *b)* la lectura de salida de un láser de rubí a 694.3 nm cuando está pasando a través de una pieza de cuarzo que tiene un índice de refracción de 1.55.

24.13 ¿Cuáles son las unidades de absortividad cuando la longitud de la trayectoria está dada en centímetros y la concentración está expresada en
- **a)* partes por millón?
- *b)* microgramos por litro?
- **c)* porcentaje masa-volumen?
- *d)* gramos por litro?

24.14 Exprese las siguientes absorbancias en términos de porcentaje de transmitancia
- **a)* 0.0356
- *b)* 0.895
- **c)* 0.379
- *d)* 0.167
- **e)* 0.485
- *f)* 0.753

24.15 Convierta los siguientes datos de transmitancia en absorbancias.
- **a)* 27.2%
- *b)* 0.579
- **c)* 30.6%
- *d)* 3.98%
- **e)* 0.093
- *f)* 63.7%

24.16 Calcule el porcentaje de transmitancia de unas disoluciones que tienen el doble de absorbancia que las disoluciones en el problema 24.14.

24.17 Calcule las absorbancias de las disoluciones con la mitad de la transmitancia de la que tienen los ejemplos del problema 24.15.

			ε	***a***	***b***	***c***	
	A	**%*T***	**L mol^{-1} cm^{-1}**	**cm^{-1} ppm^{-1}**	**cm**	**M**	**ppm**
**a)*	0.172		4.23×10^3		1.00		
b)		44.9		0.0258		1.35×10^{-4}	
**c)*	0.520		7.95×10^3		1.00		
d)		39.6		0.0912			1.76
**e)*			3.73×10^3		0.100	1.71×10^{-3}	
f)		83.6			1.00	8.07×10^{-6}	
**g)*	0.798				1.50		33.6
h)		11.1	1.35×10^4			7.07×10^{-5}	
**i)*		5.23	9.78×10^3				5.24
j)	0.179				1.00	7.19×10^{-5}	

24.18 Evalúe las cantidades que faltan en la tabla anterior. Donde sea necesario, utilice 200 para la masa molar del analito.

24.19 Una disolución que contiene 4.48 ppm $KMnO_4$ presenta 85.9 %*T* en una celda 1.00 cm a 520 nm. Calcule la absortividad molar de $KMnO_4$ a esta longitud de onda.

24.20 El berilio(II) forma un complejo con la acetilacetona (166.2 g/mol). Calcule la absortividad molar del complejo dado que una disolución de 2.25 ppm tiene una transmitancia de 37.5% medida en una celda de 1.00 cm a 295 nm, la longitud de onda de máxima absorción.

***24.21** A 580 nm, la longitud de onda de máxima absorción, el complejo $Fe(SCN)^{2+}$ tiene una absortividad molar de 7.00×10^3 L cm^{-1} mol^{-1}. Calcule

a) la absorbancia de una disolución 3.40×10^{-5} M del complejo a 580 nm en una celda de 1.00 cm.

b) la absorbancia de una disolución en la que la concentración del complejo sea el doble que en *a)*.

c) la transmitancia de las disoluciones descritas en *a)* y *b)*.

d) la absorbancia de una disolución que tiene la mitad de la transmitancia de la descrita en *a)*.

24.22 Una alícuota de 2.50 mL de una solución que contiene 4.33 ppm de hierro(III) es tratada con un exceso adecuado de KSCN y diluida a 50.0 mL. ¿Cuál es la absorbancia de la disolución resultante a 580 nm en una celda de 2.50 cm? Vea el problema 24.21 para consultar los datos de absortividad.

***24.23** Una disolución que contiene el complejo formado entre Bi(III) y tiourea tiene una absortividad molar de 9.32×10^3 L cm^{-1} mol^{-1} a 470 nm.

a) ¿Cuál es la absorbancia de una disolución 5.67×10^{-5} M del complejo a 470 nm en una celda de 1.00 cm?

b) ¿Cuál es el porcentaje de transmitancia de la disolución descrita en *a)*?

c) ¿Cuál es la concentración molar del complejo en una disolución que tiene la absorbancia descrita en *a)* cuando se mide a 470 nm en una celda de 2.50 cm?

24.24 El complejo formado entre cobre(I) y 1,10-fenantrolina tiene una absortividad molar de 7000 L cm^{-1} mol^{-1} a 435 nm, la longitud de onda de máxima absorción. Calcule

a) la absorbancia de una disolución 6.17×10^{-5} M del complejo cuando es medida en una celda de 1.00 cm a 435 nm.

b) el porcentaje de transmitancia de la disolución en *a)*.

c) la concentración de una disolución que en una celda de 5.00 cm tiene la misma absorbancia que la disolución en *a)*.

d) la longitud de trayectoria a través de una disolución 3.13×10^{-5} M del complejo necesaria para obtener una absorbancia igual a la de la disolución en *a)*.

***24.25** Una disolución con una absorbancia "verdadera" [$A = -\log(P_0/P)$] de 2.10 fue colocada en un espectrofotómetro con un porcentaje de luz esporádica (P_s/P_0) de 0.75. ¿Qué absorbancia *A'* puede medirse? ¿Qué porcentaje de error puede resultar?

24.26 Un compuesto X se va a determinar mediante espectrofotometría UV/visible. Se construye una curva de calibración a partir de disoluciones estándar de X con los siguientes resultados: 0.50 ppm, $A = 0.24$; 1.5 ppm, $A = 0.36$; 2.5 ppm, $A = 0.44$; 3.5 ppm, $A = 0.59$; y 4.5 ppm, $A = 0.70$. Encuentre la pendiente y la ordenada al origen de la curva de calibración, el error estándar en Y, la concentración de la disolución de concentración desconocida de X, y la desviación estándar de la concentración de X. Construya una gráfica de la curva de calibración y determine la concentración a partir de la gráfica.

24.27 Una manera común de determinar la concentración de fósforo en la orina es tratando la muestra después de remover las proteínas con molibdeno(VI) y posteriormente reducir el complejo de 12-molibdofosfato resultante con ácido ascórbico para producir unas especies de color azul intenso llamadas azul de molibdeno. La absorbancia del azul de molibdeno puede ser medida a 650 nm. Se colectó una muestra de 24 horas de orina, y el paciente produjo 1122 mL en 24 horas. Una alícuota de 1.00 mL de la muestra fue tratada con Mo(VI) y ácido ascórbico y fue diluida a un volumen de 50.00 mL. Una curva de calibración fue preparada tratando las alícuotas de 1.00 mL de las disoluciones estándar de fosfato de la misma manera que la muestra de orina. Las absorbancias de los estándares y la muestra de orina fueron obtenidas a 650 nm y se obtuvieron los siguientes resultados:

Disolución	Absorbancia a 650 nm
1.00 ppm P	0.230
2.00 ppm P	0.436
3.00 ppm P	0.638
4.00 ppm P	0.848
Muestra de orina	0.518

a) Encuentre la pendiente, la ordenada al origen y el error estándar en *y* de la curva de calibración. Grafique una curva de calibración. Determine la concentración de fósforo en ppm en la muestra de orina y su desviación estándar a partir de la ecuación de los mínimos cuadrados de la línea. Compare la concentración desconocida con aquella obtenida manualmente de la curva de calibración.

b) ¿Cuál es la masa en gramos de fósforo eliminada por día por el paciente?

c) ¿Cuál es la concentración de fosfatos en la orina en mM?

24.28 Comúnmente, los nitritos son determinados por un procedimiento colorimétrico que utiliza una reacción llamada reacción de Griess. En esta reacción, la muestra que contiene nitrito reacciona con sulfanilamida y N-(1-Naftil) etilendiamina para formar una especie colorida que absorbe a 550 nm. Utilizando un instrumento de análisis de flujo automatizado, se obtuvieron

los siguientes resultados para las disoluciones estándar de nitrito y para la muestra que contiene una cantidad desconocida:

Disolución	Absorbancia a 550 nm
2.00 μM	0.065
6.00 μM	0.205
10.00 μM	0.338
14.00 μM	0.474
18.00 μM	0.598
Incógnita	0.402

a) Encuentre la pendiente, la ordenada al origen y la desviación estándar de la curva de calibración.
b) Grafique la curva de calibración.
c) Determine la concentración de nitritos en la muestra y su desviación estándar.

24.29 La constante de equilibrio para la ecuación

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

es 4.2×10^{14}. Las absortividades molares para las dos especies principales en una disolución de K_2CrO_7 son

λ, nm	ε_1 (CrO_4^{2-})	ε_2 ($Cr_2O_7^{2-}$)
345	1.84×10^3	10.7×10^2
370	4.81×10^3	7.28×10^2
400	1.88×10^3	1.89×10^2

Se prepararon cuatro disoluciones al disolver 4.00×10^{-4}, 3.00×10^{-4}, 2.00×10^{24} y 1.00×10^{-4} moles de $K_2Cr_2O_7$ en agua y diluyendo a 1.00 L con una disolución amortiguadora de pH 5.60. Calcule los valores teóricos de absorbancia (celdas de 1.00 cm) para cada disolución y los datos de la gráfica para *a)* 345 nm, *b)* 370 nm y *c)* 400 nm.

24.30 **Desafío:** El NIST tiene una base de datos de los espectros de los elementos en http://www.nist.gov/pml/data/asd_contents.cfm. Los siguientes niveles de energía para litio neutro fueron obtenidos de esta base de datos:

Configuración electrónica	Nivel, eV
$1s^22s^1$	0.00000
$1s^22p^1$	1.847818
	1.847860
$1s^23s^1$	3.373129
$1s^23p^1$	3.834258
	3.834258
$1s^23d^1$	3.878607
	3.878612
$1s^24s^1$	4.340942
$1s^24p^1$	4.521648
	4.521648
$1s^24d^1$	4.540720
	4.540723

a) Elabore un diagrama de niveles de energía parciales similar al que está en la figura 24.20. Marque cada nivel de energía con su orbital correspondiente.
b) Visite la página web del NIST y haga clic en el enlace "*Physical Reference Data*" (Datos físicos de referencia). Localice y haga clic en el enlace para "Atomic Spectral Database" (Base de datos de espectros atómicos) y haga clic en el ícono "Lines" (Líneas). Utilice el formulario para obtener las líneas espectrales de Li I entre 300 y 700 nm, incluyendo la información del nivel de energía. Observe que la tabla obtenida contiene longitud de onda, intensidad relativa y cambios en la configuración electrónica de las transiciones que dan lugar a cada línea. Añada líneas de conexión con el diagrama de nivel de energía parcial de *a)* para ilustrar las transiciones y marque cada línea con la longitud de onda de la emisión. ¿Cuáles de estas transiciones en su diagrama son dobletes?
c) Utilice los datos de intensidad frente a la longitud de onda que obtuvo en *b)* para dibujar un espectro de emisión para el litio. Si coloca una muestra de $LiCO_3$ en una flama, ¿qué color de flama obtendrá?
d) Describa cómo el espectro de flama de un compuesto iónico de litio, como $LiCO_3$, muestra el espectro de los átomos neutros de litio.
e) Parece no haber líneas de emisión para el litio entre 544 nm y 610 nm. ¿A qué se debe?
f) Describa cómo la información obtenida en este problema puede ser utilizada para detectar la presencia de litio en orina. ¿Cómo determinaría la cantidad de litio de manera cuantitativa?

Instrumentos de espectrometría óptica

CAPÍTULO 25

La estrella brillante en el centro de la fotografía es la Supernova 1987a, la cual es la primera supernova visible al ojo humano que aparece en más de 400 años. Los puntos negros sobre la imagen de la estrella fueron producidos al sobreponer el negativo de una fotografía tomada dos años antes de que la supernova apareciera. Una explosión inusual de neutrinos coincidía de manera casi exacta con la supernova, la cual fue observada por una instalación debajo del lago Erie y por una instalación similar en Japón. El detector subterráneo Irvine-Michigan-Brookhaven recién remodelado, que se localiza en el estado de Ohio, consiste en un volumen de agua de 6800 metros cúbicos rodeado por 2048 tubos fotomultiplicadores de gran superficie altamente sensibles, el detector está contenido en una mina de sal debajo del lago Erie. Cuando por lo menos 20 de los fotomultiplicadores detectan un pulso de radiación azul de Cherenkov debida al impacto de neutrinos con las moléculas de agua en el detector dentro de una ventana de tiempo de 55 ns, se juzga que ha ocurrido un evento de neutrinos. El detector del lago Erie y otros parecidos a él fueron construidos en un esfuerzo para detectar el decaimiento espontáneo de protones en las moléculas de agua. Estos experimentos se llevan a cabo en plazos muy largos, y los datos del detector del lago Erie son registrados de manera continua. Como resultado, se preparó el detector para monitorear la explosión de neutrinos de la Supernova 1987a. El fotomultiplicador es uno de los detectores de radiación que se describen en este capítulo.



Los componentes básicos de los instrumentos analíticos para la absorción, así como para la espectroscopia de emisión y fluorescencia, son extraordinariamente parecidos en función y en los requerimientos generales necesarios de funcionamiento independientemente de que los instrumentos están diseñados para radiación UV (ultravioleta), visible o IR (infrarrojo). Debido a estas similitudes, dichos instrumentos son conocidos de manera general como instrumentos ópticos, aunque el ojo humano solo sea sensible a la región visible. En este capítulo, se examinan primero las características de los componentes de los instrumentos ópticos comunes. Se consideran también las características de los instrumentos típicos que han sido diseñados para la espectroscopia de absorción UV, visible e IR.

Generalmente, se conoce como región óptica la región del espectro que incluye las regiones UV/visible e IR. Aunque el ojo humano responde solo a la radiación visible, las otras regiones se incluyen debido a que los lentes, espejos, prismas y rejillas funcionan de manera comparable. La espectroscopia en las regiones UV/visible e IR es, por lo tanto, llamada espectroscopia óptica.

25A COMPONENTES INSTRUMENTALES

La mayoría de los instrumentos espectroscópicos en las regiones UV/visible e IR está conformada por cinco componentes: 1) una fuente estable de energía radiante; 2) un selector de longitud de onda para aislar una región limitada del espectro para hacer las mediciones; 3) uno o más contenedores de muestra; 4) un detector de radiación, para convertir la energía radiante en una señal eléctrica medible; y 5) una unidad de procesamiento y lectura de la señal que puede ser un hardware electrónico y en los instrumentos modernos una computadora. La figura 25.1 ilustra las tres maneras en que se pueden configurar estos componentes para hacer mediciones en espectroscopia óptica.

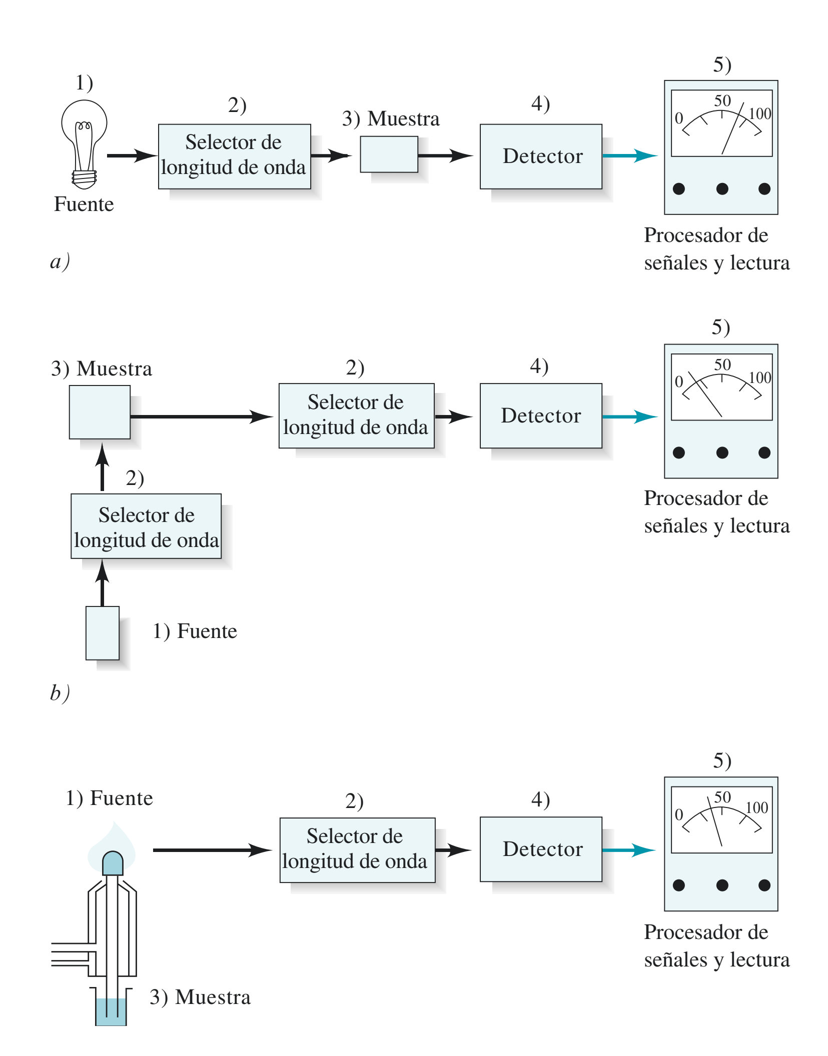


Figura 25.1 Componentes de varios instrumentos utilizados en espectroscopia óptica. En *a)* se muestra el arreglo para hacer mediciones de absorción. Note que la fuente de radiación de la longitud de onda seleccionada es enviada a través de la muestra, y la radiación transmitida es medida por la unidad detector/procesador de señales/lectura. En algunos instrumentos, la posición de la muestra y el selector de longitud de onda se invierten. En *b)* se muestra la configuración para realizar mediciones de fluorescencia. Para esta medición, se necesitan dos selectores de longitud de onda para seleccionar la longitud de onda de excitación y la de emisión. La fuente seleccionada de radiación incide en la muestra y la radiación emitida es medida, usualmente a los ángulos adecuados para evitar la detección de la fuente de radiación y minimizar la dispersión. En *c)* se muestra la configuración para la espectroscopia de emisión. En este instrumento, una fuente de energía térmica, como una flama, produce un vapor del analito que emite radiación, la cual es aislada por el selector de longitud de onda y convertida en una señal eléctrica por el detector.

La figura muestra que los componentes 3), 4) y 5) tienen configuraciones similares para cada tipo de medición.

Los primeros dos diseños, para absorción y fluorescencia, requieren una fuente externa de radiación. En las mediciones de absorción (véase la figura 25.1*a*), se mide la atenuación de la fuente de radiación a la longitud de onda seleccionada. En las mediciones de fluorescencia (véase la figura 25.1*b*), la fuente excita el analito y provoca la emisión de radiación característica, la cual se mide generalmente de manera perpendicular al rayo incidente que proviene de la fuente. En la espectroscopia de emisión (véase la figura 25.1*c*), la muestra es el emisor por sí mismo y no se requiere ninguna fuente externa de radiación. En los métodos de emisión, se suele introducir la muestra en un plasma o una flama que provee la energía térmica suficiente para provocar que el analito emita una radiación característica. Los métodos de fluorescencia y de emisión se describen en mayor detalle en los capítulos 27 y 28, respectivamente.

25A.1 Materiales ópticos

Las celdas, ventanas, lentes, espejos y elementos para seleccionar longitudes de onda en un instrumento utilizado para espectroscopia óptica deben transmitir la radiación en la región de longitud de onda que se está investigando. La **figura 25.2** muestra los intervalos funcionales de longitud de onda para varios materiales ópticos que se utilizan en las regiones UV, visible e IR del espectro. Ordinariamente el vidrio de silicatos es satisfactorio para

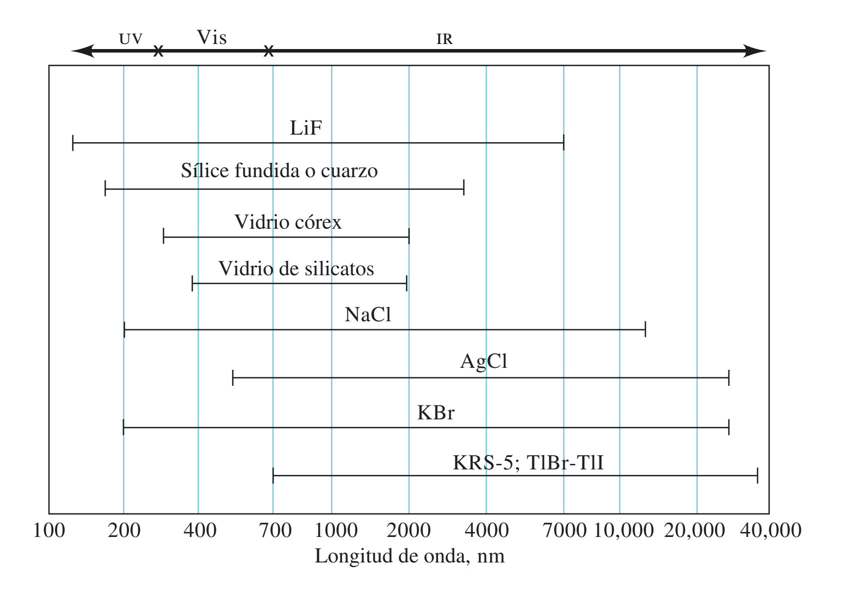


Figura 25.2 Intervalos de transmitancia para varios materiales ópticos. Los vidrios simples funcionan bien en la región visible, mientras que se necesita sílice fundida o cuarzo para trabajar en la región UV (<380 nm). Las sales de halógeno (KBr, NaCl y AgCl) se utilizan frecuentemente en la región IR, aunque tienen como desventajas su elevado costo y su relativa solubilidad en agua.

la región visible y tiene como ventaja considerable su bajo costo. En la región uv, a longitudes de onda menores que aproximadamente 380 nm, el vidrio comienza a absorber y debe ser sustituido por sílice fundida o cuarzo. En la región IR, el vidrio, el cuarzo y la sílice fundida absorben a longitudes de onda mayores que aproximadamente 2.5 μm. Por lo tanto, los elementos ópticos para espectrometría ir generalmente están hechos de sales de halógeno o en algunos casos de materiales poliméricos.

25A.2 Fuentes espectroscópicas

Para ser adecuada para estudios espectroscópicos, una fuente debe generar un haz de radiación lo suficientemente potente para ser detectado y medido de manera fácil. Además, la corriente de salida debe ser estable por periodos razonables de tiempo. Típicamente, para que haya una buena estabilidad, la alimentación de la fuente debe estar bien regulada. Las fuentes espectroscópicas pueden ser de dos tipos: **fuentes continuas**, las cuales emiten radiación que solo cambia de intensidad lentamente en función de la longitud de onda, y las **fuentes lineales**, que emiten un número limitado de líneas espectrales, cada una de las cuales abarca un intervalo de longitud de onda muy estrecho. La distinción entre estas dos fuentes está ilustrada en la **figura 25.3**. Las fuentes también pueden clasificarse como **fuentes continuas**, lo cual hace referencia al hecho de que emiten radiación de manera continua con el tiempo, o **fuentes pulsadas**, las cuales emiten radiación en ráfagas.

Una fuente continua proporciona una distribución amplia de longitudes de onda dentro de un intervalo espectral particular. Esta distribución se conoce como **espectro continuo**. Una fuente lineal emite un número limitado de líneas espectrales estrechas.

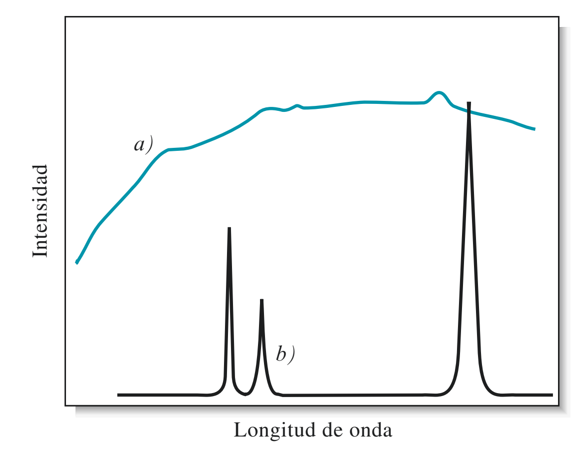
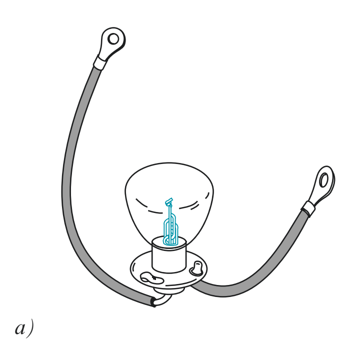
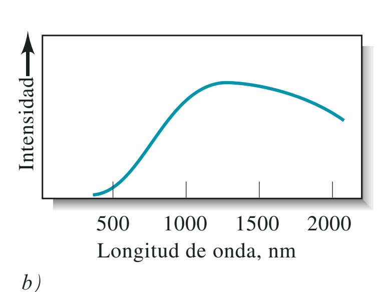


Figura 25.3 Espectros de dos fuentes espectrales distintas. El espectro de una fuente continua *a)* es mucho más ancho que el de una fuente lineal *b)*.



a)



b)

Figura 25.4 *a)* Lámpara de tungsteno del tipo que se utiliza en espectroscopia y su espectro *b)*. La intensidad de la fuente de tungsteno es generalmente bastante baja a longitudes de onda menores que 350 nm. Note que la intensidad alcanza un máximo en la región IR cercano del espectro (≈ 1200 nm en este caso).

TABLA 25.1

Fuentes continuas para espectroscopia óptica

Fuente	Región de longitud de onda, nm	Tipo de espectroscopia
Lámpara de arco de xenón	250–600	Fluorescencia molecular
Lámparas de H_2 y D_2	160–380	Absorción molecular UV
Lámpara de tungsteno/halógeno	240–2500	Absorción molecular UV/visible/IR cercano
Lámpara de tungsteno	350–2200	Absorción molecular visible/ IR cercano
Lámpara de Nernst	400–20,000	Absorción molecular IR
Alambre de nicromo	750–20,000	Absorción molecular IR
Globar	1200–40,000	Absorción molecular IR

Fuentes continuas en la región ultravioleta/visible

Las fuentes continuas más utilizadas están enlistadas en la **tabla 25.1**. Una lámpara ordinaria con filamento de tungsteno provee una amplia distribución de longitudes de onda de 320 a 2500 nm (véase la **figura 25.4**). Generalmente estas lámparas operan a una temperatura que está alrededor de los 2900 K, por lo tanto, producen radiación útil en el intervalo de los 350 a los 2500 nm.

Las lámparas de tungsteno/halógeno, también llamadas lámparas de cuarzo/halógeno, contienen una pequeña cantidad de yodo dentro de una envoltura de cuarzo que alberga el filamento. El cuarzo permite que el filamento sea operado a temperaturas de aproximadamente 3500 K, lo que permite que se produzcan intensidades mayores y que se extienda el intervalo de la lámpara hacia el UV. La vida media de una lámpara de tungsteno/halógeno es más del doble que el de una lámpara ordinaria de tungsteno, el cual está limitado por la sublimación del tungsteno del filamento. En presencia de yodo, el tungsteno sublimado reacciona para producir moléculas de WI_2 gaseoso. Estas moléculas difunden de regreso al filamento caliente donde se descomponen, redepositan átomos de W en el filamento y liberan yodo. Las lámparas de tungsteno/halógeno están siendo utilizadas con mayor frecuencia en la fabricación de instrumentos espectroscópicos debido a su intervalo amplio de longitudes de onda, a que tienen una intensidad mayor y una vida media más larga.

Las lámparas de deuterio (y también las de hidrógeno) se utilizan de manera común para proveer una radiación continua en la región UV. Una lámpara de deuterio está formada por un tubo cilíndrico que contiene deuterio a baja presión con una ventana de cuarzo a través de la cual sale la radiación, como se muestra en la **figura 25.5**. La lámpara emite radiación continua cuando el deuterio (o el hidrógeno) se estimula por energía eléctrica para producir la molécula excitada de D_2^* (o H_2^*). Las especies en estado excitado se disocian posteriormente para producir dos átomos de hidrógeno o deuterio y un fotón ultravioleta. Las reacciones para el hidrógeno son:

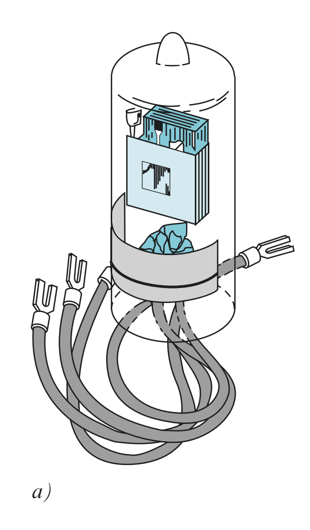
$$H_2 + E_e \rightarrow H_2^* \rightarrow H' + H'' + h\nu$$

donde E_e es la energía eléctrica absorbida por la molécula. La energía para el proceso global es:

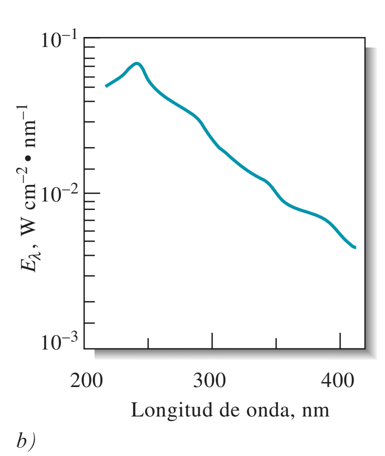
$$E_e = E_{H_2^*} = E_{H'} + E_{H''} + h\nu$$

donde E_{H_2} es la energía cuantizada fija de H_2^*, y $E_{H'}$ y $E_{H''}$ son las energías cinéticas de los dos átomos de hidrógeno. La suma de las últimas dos energías puede variar desde cero hasta $E_{H_2^*}$. Por lo tanto, la energía y la frecuencia del fotón también pueden variar dentro de este intervalo de energías. Esto significa que cuando las dos energías cinéticas son pequeñas, $h\nu$ es grande, y cuando las dos energías son grandes, $h\nu$ es pequeña. Como resultado, las

lámparas de hidrógeno producen un espectro continuo verdadero que va desde los 160 nm hasta el comienzo de la región visible. Hoy en día, la mayoría de las lámparas para generar radiación ultravioleta contiene deuterio y son de bajo voltaje en las que se forma un arco entre un filamento que se calienta, cubierto de óxido, y un electrodo metálico (véase la figura 25.5*a*). El filamento calentado proporciona electrones para mantener una corriente directa a un potencial de aproximadamente 40 V; se requiere una fuente de potencia o energía regulada para mantener intensidades constantes. Tanto las lámparas de deuterio como las de hidrógeno proporcionan un espectro continuo útil en la región que va de los 160 a los 375 nm, como se muestra en la figura 25.5*b*. Sin embargo, la lámpara de deuterio se utiliza más comúnmente que la lámpara de hidrógeno, debido a que la lámpara de deuterio es más intensa. A longitudes de onda mayores (>360 nm), las lámparas generan líneas de emisión que se sobreponen en el continuo. Para muchas aplicaciones, estas líneas son interferencias, pero son útiles para calibrar la longitud de onda de instrumentos de absorción.



a)



b)

Figura 25.5 *a)* Lámpara de deuterio del tipo que se utiliza en los espectrofotómetros y *b)* su espectro. Note que la intensidad máxima, proporcional a la irradiancia E_λ, ocurre a ≈ 225 nm. Típicamente, los instrumentos cambian de deuterio a tungsteno a ≈ 350 nm.

Otras fuentes ultravioleta/visible

Además de las fuentes continuas que se acaban de discutir, las fuentes lineales también son importantes para usarse en la región UV/visible. Las lámparas de arco de mercurio de baja presión son fuentes comunes que se utilizan en detectores de cromatografía líquida. La línea dominante emitida por estas fuentes es la línea de Hg de 253.7 nm. Las lámparas de cátodo hueco también son fuentes lineales comunes que se usan de manera específica para la espectroscopia de absorción atómica, como se discute en el capítulo 28. Los láseres (véase el artículo 25.1) también se utilizan en muchas aplicaciones espectroscópicas, tanto para longitudes de onda individuales como para barridos.

ARTÍCULO 25.1

Fuentes láser: la luz fantástica

Los láseres han sido utilizados ampliamente como fuentes en ciertos tipos de espectroscopia analítica. Para ayudarnos a entender cómo funcionan los láseres, se va a considerar un ensamble de átomos o moléculas que interactúan con una onda electromagnética. Por simplicidad, se va a considerar que los átomos o moléculas tienen dos niveles de energía: un nivel superior 2 con energía E_2 y un nivel inferior 1 con energía E_1. Si la onda electromagnética tiene una frecuencia que corresponde a la diferencia de energía entre estos dos niveles, las especies excitadas en el nivel 2 pueden ser estimuladas para emitir radiación en la misma frecuencia y fase que la onda electromagnética original. Cada **emisión estimulada** genera un fotón, mientras que cada absorción remueve un fotón. El número de fotones por segundo, llamados **flujo radiante** Φ, cambia con la distancia a medida que la radiación interactúa con el ensamble de átomos o moléculas. El cambio en el flujo, $d\Phi$, es proporcional al flujo en sí, a la diferencia en las poblaciones de los niveles, $n_2 - n_1$, y a la longitud de trayectoria de la interacción, dz, de acuerdo con:

$$d\Phi = k\Phi(n_2 - n_1)dz$$

donde k es una constante de proporcionalidad relacionada con la absortividad de la especie que absorbe. Si la población del nivel superior puede ser llevada a exceder la del nivel inferior, habrá una ganancia neta en el flujo y el sistema se va a comportar como un amplificador. Si $n_2 > n_1$, se dice que el sistema atómico o molecular es un **medio activo** y que ha experimentado una **inversión poblacional**. El amplificador resultante se denomina **láser**, cuyas siglas en inglés significan amplificación de la luz mediante la emisión estimulada de radiación.

El amplificador óptico puede ser convertido en un oscilador al colocar el medio activo dentro de una cavidad resonante formada por dos espejos como se muestra en la

(continúa)

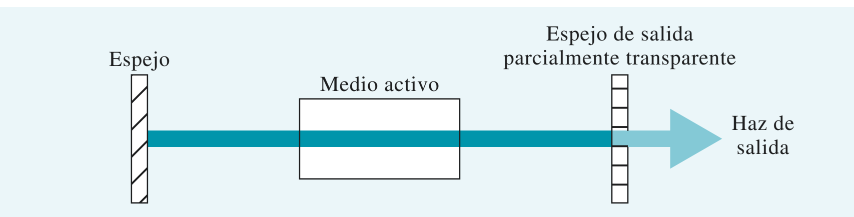


Figura 25A.1 Cavidad de un láser. La onda electromagnética viaja de atrás hacia delante entre los espejos, y la onda se amplifica cada vez que pasa. El espejo de salida es parcialmente transparente para permitir que solo pase una fracción del haz o rayo hacia el exterior de la cavidad.

figura 25A.1. Cuando la ganancia del medio activo es igual a las pérdidas en el sistema, la oscilación láser comienza.

La inversión de la población generalmente se alcanza en un sistema multinivel atómico o molecular en el que el proceso de excitación, llamado **bombeo**, se consigue por medios eléctricos, por métodos ópticos o por reacciones químicas. En algunos casos, la inversión de la población puede ser sostenida para producir una **onda continua** (CW, por sus siglas en inglés) como haz de salida, el cual es continuo con respecto al tiempo. En otros casos, la acción de láser es de **terminación autónoma**, de tal manera que el láser es operado en un modo pulsado para producir un tren de pulsos repetidos o una sola descarga.[1]

Hay muchos tipos de láseres disponibles. Los primeros láseres que se utilizaron fueron los **láseres de estado sólido** en los que el medio activo era un cristal de rubí. Además de los láseres basados en cristales de rubí, hay muchos otros láseres de estado sólido. Un material ampliamente utilizado contiene una pequeña concentración de Nd^{3+} embebida en una mezcla de itrio-aluminio-granate (IAG o YAG). El material activo tiene forma de varilla y es bombeado ópticamente por medio de una lámpara de centelleo o destello, como se ilustra en la figura 25A.2*a*. La bomba y las transiciones del láser se muestran en la figura 25A.2*b*. El láser de Nd:IAG genera pulsos en nanosegundos que tienen una energía de salida bastante alta a una longitud de onda de 1.06 µm. El láser de Nd:IAG es popular como fuente de bombeo para los láseres de colorantes sintonizables.

Muchos otros elementos de tierras raras, como iterbio, holmio y erbio, se utilizan como dopantes en los láseres de estado sólido. El zafiro dopado con titanio (Ti:zafiro) se utiliza para producir láseres infrarrojos sintonizables. Algunas versiones generan pulsos ultracortos con muy alta energía de salida.

El láser de helio-neón (He-Ne) es muy común y es un **láser de gas** que opera en una modalidad de onda continua (CW). El láser de He-Ne es muy utilizado como auxiliar óptico de alineación y como fuente para algunos tipos de espectroscopia. Los láseres de nitrógeno se basan en la transición de la molécula de nitrógeno a 337.1 nm. Estos son láseres de pulsos de terminación autónoma que requieren un pulso eléctrico muy corto para bombear las transiciones apropiadas. El láser de N_2 también se utiliza para bombear láseres de colorantes sintonizables, como se discutirá más adelante. Los **láseres de excímeros** (dímero o trímero excitado) están entre los láseres de gases más novedosos. Los láseres de excímeros de haluros gaseosos enrarecidos se crearon en 1975. En otro tipo de láser muy popular, una mezcla gaseosa de Ar, F_2 y He produce excímeros de ArF cuando se somete dicha mezcla a una descarga eléctrica. El láser de excímeros es una fuente importante de radiación UV para estudios fotoquímicos, para aplicaciones de fluorescencia y para bombear láseres de colorantes sintonizables.

Los **láseres de colorantes** son láseres líquidos que contienen un colorante fluorescente como alguna de las rodaminas, una cumarina o una fluoresceína. Estos láseres se han desarrollado para emitir en longitudes de onda que van desde el IR hasta el UV. La emisión

[1]Para información adicional, véase J. D. Ingle y S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1988.

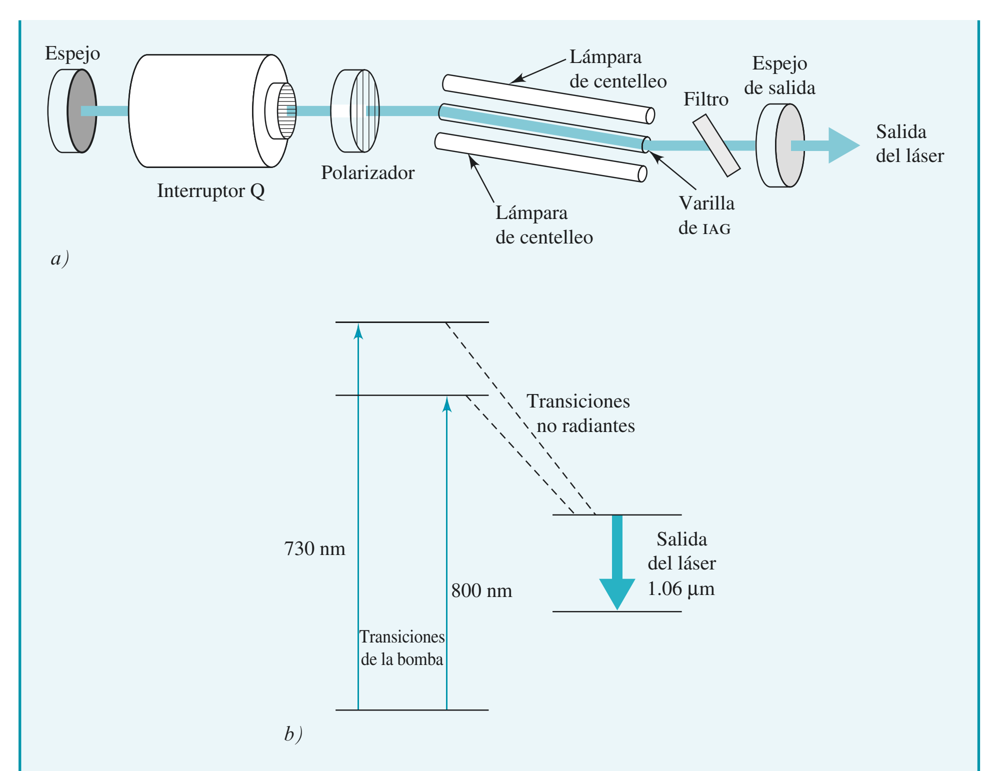


Figura 25A.2 Representación esquemática del láser de Nd:IAG *a)* y los niveles de energía *b)*. Las transiciones de bombeo están en la región roja del espectro, y la salida del láser está en el infrarrojo cercano. El láser es bombeado por la lámpara de centelleo. La región entre los dos espejos es la cavidad del láser.

ocurre entre el primer **estado de singulete** excitado y el estado basal. Los láseres pueden ser bombeados con lámparas de centelleo o con otro láser como los que se discutieron previamente. La emisión por parte del láser puede ser sostenida en un intervalo continuo de longitudes de onda en el orden de 40 a 50 nm. La banda ancha en que emite el láser hace que los láseres de colorantes puedan sintonizarse insertando una rejilla, un filtro, un prisma o un elemento interferométrico en la cavidad del láser. Los láseres de colorantes son muy útiles para la espectroscopia de fluorescencia molecular y para muchas otras aplicaciones.

El **estado de singulete** es un estado electrónico de una molécula en el que todos los espines de los electrones están apareados.

Los **láseres semiconductores**, también conocidos como **láseres de diodo**, obtienen una inversión de población entre la banda de conducción y la banda de **valencia** de la unión-*pn* de un diodo. Se pueden utilizar diversas composiciones del material semiconductor para producir longitudes de onda de salida distintas. Los láseres de diodo se pueden sintonizar a intervalos de longitudes de onda pequeños y pueden producir salidas en la región IR del espectro. Se han vuelto extremadamente útiles en los reproductores de CD y DVD, en las unidades de CD-ROM, en las impresiones láser y en aplicaciones espectroscópicas, como la espectroscopia de Raman.

La radiación láser es altamente direccional, espectralmente pura, coherente[2] y muy intensa. Estas propiedades han hecho posible el desarrollo de muchas aplicaciones únicas que no se pueden conseguir con fuentes convencionales. A pesar de todos los avances en la ciencia y tecnología láser, solo en últimas fechas se ha comenzado a utilizar los láseres de manera rutinaria en los instrumentos analíticos. Aun hoy, muchos láseres de alta potencia o de alta velocidad pueden ser difíciles de alinear, mantener y utilizar.

[2]La radiación coherente es aquella radiación en que las ondas están en fase una con otra.

Fuentes continuas en la región infrarroja

Las fuentes continuas de radiación IR normalmente son sólidos inertes calentados. Una fuente **Globar** consiste en una varilla de carburo de silicio. La radiación infrarroja se emite cuando el Globar se calienta hasta aproximadamente 1500 °C al hacer pasar una corriente eléctrica a través de él. La tabla 25.1 muestra el intervalo de longitud de onda para estas fuentes.

La **lámpara de Nernst** es un cilindro de circonio y óxidos de itrio que emite radiación IR cuando se calienta a altas temperaturas con ayuda de una corriente eléctrica. Las espirales de alambre de nicromo calentadas eléctricamente también funcionan como fuentes económicas de radiación IR.

25A.3 Selectores de longitudes de onda

Los instrumentos espectroscópicos que funcionan en las regiones UV y visibles generalmente están equipados con uno o más dispositivos para restringir la radiación que se está midiendo en una banda angosta que es absorbida o emitida por el analito. Estos dispositivos incrementan de manera significativa tanto la selectividad como la sensibilidad de un instrumento. Además, para las mediciones de absorción, como se estudió en la sección 24C.3, las bandas estrechas de radiación disminuyen enormemente la posibilidad de observar desviaciones en la ley de Beer debidas a la radiación policromática. Muchos instrumentos utilizan un **monocromador** o un **filtro** para aislar una banda de la longitud de onda deseada, de tal manera que solo se detecta y mide la banda de interés. Otros utilizan un **espectrógrafo** para desdoblar, o dispersar, las longitudes de onda de tal manera que se pueden detectar con un detector multicanal.

Monocromadores y policromadores

Los monocromadores por lo general tienen una rejilla de difracción (véase el artículo 25.3) para dispersar la radiación en sus longitudes de onda, como se muestra en la **figura 26.6*a***. Los instrumentos más antiguos utilizaban prismas para este propósito, como se observa en

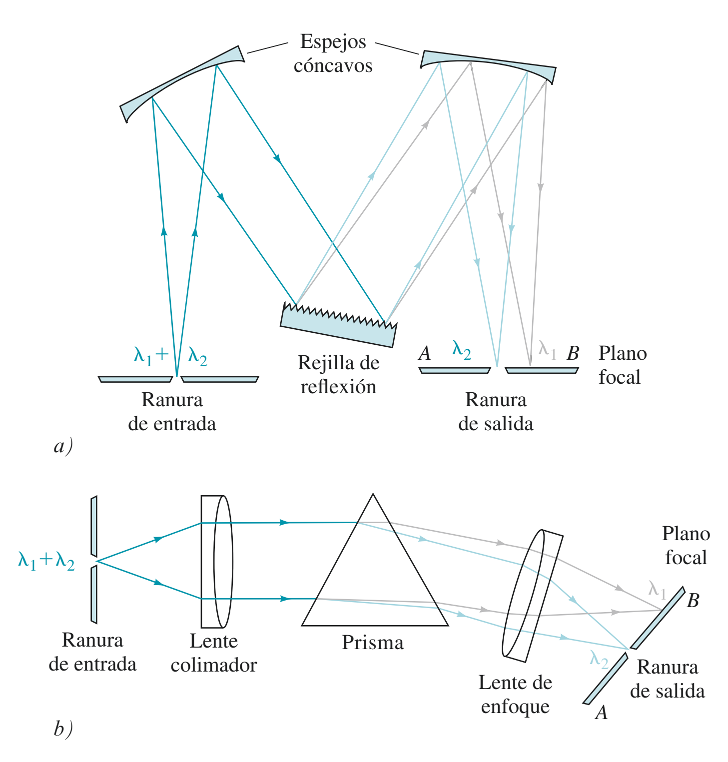


Figura 25.6 Tipos de monocromadores: *a)* monocromador de rejilla; *b)* monocromador de prisma. El diseño del monocromador en *a)* es un diseño de Czerny-Turner, mientras que el monocromador de prisma en *b)* tiene un diseño Bunsen. En ambos casos $\lambda_1 > \lambda_2$.

la **figura 25.6*b***. Al rotar la rejilla, se puede hacer que pasen diferentes longitudes de onda a través de la ranura o rendija de salida. La longitud de onda de salida de un monocromador es continuamente variable en un intervalo espectral considerable. El intervalo de longitudes de onda que deja pasar un monocromador, llamado **pase de banda espectral** o **ancho de banda efectivo**, puede ser menor que 1 nm para instrumentos relativamente caros o de más de 20 nm para sistemas económicos. Debido a la facilidad con que se cambia la longitud de onda en un instrumento basado en monocromadores, estos sistemas se utilizan ampliamente para aplicaciones de barrido espectral, así como para aplicaciones que requieren una longitud de onda fija. Con un instrumento que contiene un **espectrógrafo**, se invierten la muestra y el selector de longitud de onda con respecto a la configuración mostrada en la figura 25.1*a*. Como el monocromador, el espectrógrafo contiene una rejilla de difracción para dispersar el espectro. Sin embargo, el espectrógrafo no tiene ranura de salida, por lo que el espectro dispersado entra en un detector de múltiples longitudes de onda. Otros instrumentos que se utilizan para espectroscopia de emisión contienen un dispositivo conocido como **policromador**, el cual contiene múltiples ranuras de salida y múltiples detectores. Este arreglo permite la medición de múltiples longitudes de onda discretas de manera simultánea.

Un **espectrógrafo** es un dispositivo que utiliza una rejilla para dispersar un espectro. Contiene una apertura de entrada para definir el área de la fuente que se va a visualizar. Una apertura larga de salida permite que un intervalo de longitudes de onda incida en un detector múltiple. Un **monocromador** es un dispositivo que contiene una apertura de entrada y una de salida. La apertura de salida se utiliza para aislar una pequeña banda de longitudes de onda. Se aísla una banda a la vez y se pueden transmitir diferentes bandas de forma secuencial al rotar la rejilla. Un **policromador** contiene múltiples aperturas de salida de tal manera que se pueden aislar varias bandas de longitud de onda de manera simultánea.

La figura 25.6*a* muestra el diseño de un monocromador de rejilla típico. La radiación de una fuente entra al monocromador a través de una estrecha apertura rectangular o ranura. La radiación es colimada después por un espejo cóncavo, que produce un haz paralelo que golpea la superficie de una rejilla de reflexión. La dispersión angular es el resultado de la difracción que ocurre en la superficie reflectiva. Con fines ilustrativos, la radiación que entra al monocromador se muestra como si estuviera compuesta de solo dos longitudes de onda, λ_1 y λ_2, donde λ_1 es más larga que λ_2. La trayectoria de la radiación de longitud de onda más larga después de que es reflejada de la rejilla se representa con líneas punteadas; la línea sólida muestra la trayectoria de la longitud de onda más corta. Note que la radiación con longitud de onda más corta λ_2 es reflejada de la rejilla a un ángulo más agudo que λ_1. Esto significa que la **dispersión angular** de la radiación ocurre en la superficie de la rejilla. Las dos longitudes de onda se enfocan por otro espejo cóncavo hacia el **plano focal** del monocromador, donde aparecen como dos imágenes de la ranura de entrada, una para λ_1 y la otra para λ_2. Al rotar la rejilla cualquiera de estas imágenes puede ser enfocada en la ranura de salida. Si se localiza un detector en la ranura de salida del monocromador mostrado en la figura 25.6*a* y la rejilla se rota de tal manera que una de las líneas mostradas (por decir, λ_1) sea escaneada a través de la ranura desde $\lambda_1 - \delta\lambda$ a $\lambda_1 + \delta\lambda$ (donde $\delta\lambda$ es una pequeña diferencia de longitud de onda), a la salida del detector se puede observar la **figura 25.7**.[3] El ancho de banda efectivo del monocromador que está definido en la figura depende del tamaño y de la calidad del elemento dispersante, los anchos de la ranura y la longitud focal del monocromador. Un monocromador de alta calidad exhibirá un ancho de banda efectivo de unos cuantos décimos de nanómetro o menos en la región ultravioleta/visible. El ancho de banda efectivo de un monocromador que tiene un desempeño satisfactorio para la mayoría de las aplicaciones cuantitativas es de entre 1 y 20 nm.

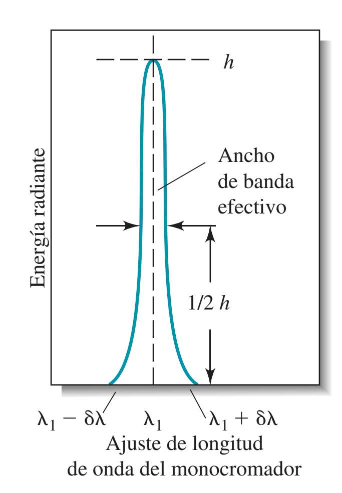


Figura 25.7 Datos que salen de la rendija de salida cuando el monocromador se escanea de $\lambda_1 - \delta\lambda$ a $\lambda_1 + \delta\lambda$.

Muchos monocromadores están equipados con ranuras ajustables que permiten tener algo de control sobre el ancho de banda. Una ranura estrecha disminuye el **ancho de banda efectivo**, pero también disminuye el poder del haz emergente. Por lo tanto, el ancho de banda mínimo puede estar limitado por la sensibilidad del detector en la práctica. Para análisis cualitativos, se necesitan ranuras estrechas y anchos de banda mínimos cuando el espectro está hecho de picos estrechos. Para el trabajo cuantitativo, por otro lado, las ranuras más amplias permiten la operación del sistema de detector a una menor amplificación, lo cual a su vez aumenta la reproducibilidad de la respuesta.

El **ancho de banda efectivo** de un selector de longitud de onda es el ancho de la banda de radiación en unidades de longitud de onda a una altura de pico media.

[3]La función de rendija es aproximadamente triangular. Varios factores instrumentales se combinan para producir la forma mostrada en la figura 25.7.

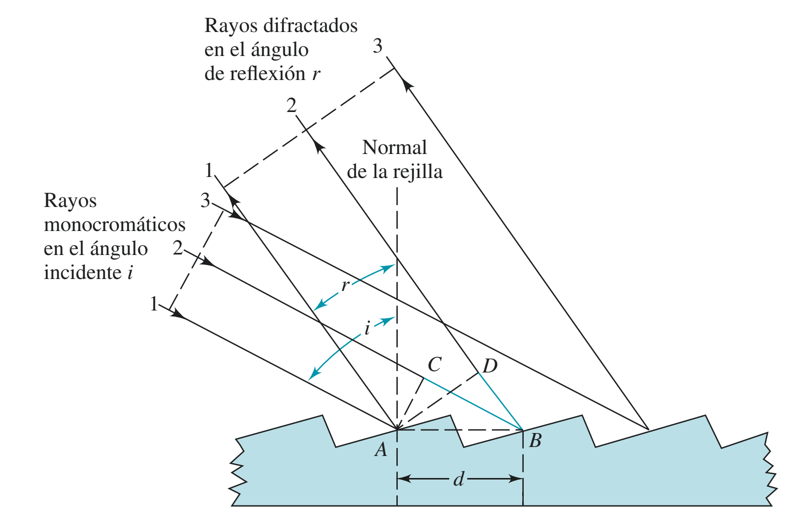


Figura 25.8 Mecanismo de difracción de una rejilla tipo escalonado. El ángulo i a partir de la normal de la rejilla es el ángulo del rayo incidente; el ángulo r es el ángulo del rayo reflejado. La distancia entre los escalones sucesivos es d.

Rejillas

La mayoría de las rejillas en los monocromadores modernos son rejillas réplica, las cuales se obtienen fabricando moldes de una rejilla maestra. Esta consta de una superficie dura, ópticamente plana y pulida en la que mediante una herramienta de diamante con forma adecuada se hace un gran número de surcos o ranuras paralelos muy cercanos entre sí. Un corte transversal amplificado de algunos de estos surcos característicos se muestra en la **figura 25.8**. Una rejilla para las regiones ultravioleta y visible típicamente tiene de 50 a 6000 surcos/mm, por lo general las rejillas tienen de 1200 a 2400 de manera común. La construcción de una buena rejilla maestra es tediosa, consume mucho tiempo y es muy cara debido a que los surcos deben ser idénticos en tamaño, exactamente paralelos y deben tener el mismo espacio entre cada uno a lo largo de toda la rejilla (3 a 10 cm). Las rejillas réplica se forman a partir de la rejilla maestra por medio de un proceso de moldeado con resina líquida que preserva de forma muy eficiente la exactitud óptica de la rejilla maestra original en una superficie de resina transparente. Esta superficie está cubierta con aluminio o en algunas ocasiones con oro o platino para que refleje la radiación electromagnética.

La rejilla de escalera. Uno de los tipos más comunes de rejillas de reflexión es la rejilla de escalera. La figura 25.8 muestra una representación esquemática de este tipo de rejilla, la cual está ranurada o **abrillantada** de tal manera que posea caras anchas en las que ocurre la reflexión y caras estrechas que no se utilizan.[4] Esta geometría permite que ocurra una difracción de la radiación altamente eficiente. En la figura 25.8, un rayo paralelo de radiación monocromática se aproxima a la superficie de la rejilla a un ángulo i relativo a la normal de la rejilla. El rayo incidente que se muestra consta de tres rayos paralelos que forman un frente de ondas denominado 1, 2, 3. El rayo difractado es reflejado a un ángulo r, que depende de la longitud de onda de la radiación. En el artículo 25.2, se muestra que el ángulo de reflexión r está relacionado con la longitud de onda de la radiación incidente por medio de la ecuación:

$$\mathbf{n}\lambda = d(\text{sen } i + \text{sen } r) \tag{25.1}$$

[4]La rejilla de escalera se abrillanta para ser utilizada en órdenes relativamente bajos, pero la **rejilla de escalera** se utiliza en órdenes altos (>10). La rejilla de escalera se utiliza comúnmente con un segundo elemento dispersivo, como un prisma, para ajustar los órdenes sobrepuestos y proporcionar dispersión cruzada. Para más información acerca de las rejillas de escalera y la manera de utilizarlas, véase D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6a. ed., Sección 10A-3, Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007; J. D. Ingle, Jr. y S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis,* Sección 3-5, Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1988.

La ecuación 25.1 sugiere que hay varios valores de λ para un ángulo r de difracción dado. Por lo tanto, si se encuentra una línea de primer orden ($\mathbf{n} = 1$) de 900 nm en r, líneas de segundo orden (450 nm) y de tercer orden (300 nm) también aparecen en este ángulo. Generalmente, la línea de primer orden es más intensa y es posible diseñar rejillas que concentren tanto como 90% de la intensidad incidente en este orden. Las líneas de orden mayor se pueden remover por medio de filtros o utilizando un prisma. Por ejemplo, el vidrio, que absorbe radiación menor que 350 nm, elimina los espectros de orden grande asociados con la radiación de primer orden en la mayoría de la región visible.

ARTÍCULO 25.2

Origen de la ecuación 25.1

En la figura 25.8, los rayos paralelos de la radiación monocromática denominados 1 y 2 se muestran incidiendo dos de las caras anchas a un ángulo incidente i en relación con la normal de la rejilla. La máxima interferencia constructiva ocurre en el ángulo reflejado r. El rayo 2 viaja a mayor distancia que el rayo 1, y esta diferencia es igual a $\overline{CB} + \overline{BD}$. Para que ocurra interferencia constructiva, esta diferencia debe ser igual a $\mathbf{n}\lambda$:

$$\mathbf{n}\lambda = \overline{CB} + \overline{BD}$$

donde **n**, un número entero pequeño, es llamado el **orden de difracción**. Note, sin embargo, que el ángulo *CAB* es igual al ángulo i y que el ángulo *DAB* es idéntico al ángulo r. Por lo tanto, utilizando trigonometría:

$$\overline{CB} = d \operatorname{sen} i$$

donde d es el espacio entre las superficies reflejantes. También se observa que:

$$\overline{BD} = d \operatorname{sen} r$$

Al sustituir estas últimas dos expresiones en la primera se obtiene la ecuación 25.1, esto es:

$$\mathbf{n}\lambda = d(\operatorname{sen} i + \operatorname{sen} r)$$

Note que, cuando la difracción ocurre a la izquierda de la normal de la rejilla, los valores de **n** son positivos, y cuando la difracción ocurre a la derecha de la normal de la rejilla, **n** es negativo. Por lo tanto, $\mathbf{n} = \pm 1, \pm 2, \pm 3$, etcétera.

Una ventaja mayor de un monocromador de rejilla es que, en comparación con un monocromador de prisma, la dispersión a lo largo del plano focal es lineal para fines prácticos. La figura 25.9 demuestra esta propiedad, la cual simplifica en gran medida el diseño de los monocromadores.

Rejillas cóncavas. Las rejillas se pueden formar en una superficie cóncava casi de la misma manera que en una superficie plana. Una rejilla cóncava permite el diseño de monocromadores sin espejos o lentes colimadores y de enfoque, esto debido a que la superficie cóncava dispersa la radiación y la enfoca en la ranura de salida. Los monocromadores que contienen rejillas cóncavas son económicos y la reducción en el número de superficies ópticas incrementa su rendimiento energético.

EJEMPLO 25.1

Una rejilla de escalera que contiene 1450 zonas brillantes por milímetro fue irradiada con un rayo policromático a un ángulo incidente de 48 grados con respecto a la normal de la rejilla. Calcule las longitudes de onda de la radiación que aparecerían con ángulos de reflexión de +20, +10 y 0 grados (ángulo *r*, figura 25.8).

Solución

Para obtener d en la ecuación 25.1, se escribe:

$$d = \frac{1\ \cancel{\text{mm}}}{1450\ \text{zonas brillantes}} \times 10^6 \frac{\text{nm}}{\cancel{\text{mm}}} = 689.7 \frac{\text{nm}}{\text{zona brillante}}$$

Cuando r en la figura 25.8 es igual a 120 grados, λ se puede calcular al sustituir en la ecuación 25.1. Por lo tanto,

$$\lambda = \frac{689.7\ \text{nm}}{\mathbf{n}}(\text{sen}\,48 + \text{sen}\,20) = \frac{748.4}{\mathbf{n}}\ \text{nm}$$

y las longitudes de onda para las reflexiones de primero, segundo y tercer orden son 748, 374 y 249 nm, respectivamente. Cálculos similares, mostrados en la tabla siguiente, revelan que la longitud de onda en el segundo orden es la mitad de la del primer orden, y la longitud de onda en el tercer orden es un tercio de la de primer orden, y así sucesivamente.

	Longitud de onda (nm) para		
***r*, grados**	**n = 1**	**n = 2**	**n = 3**
20	748	374	249
10	632	316	211
0	513	256	171

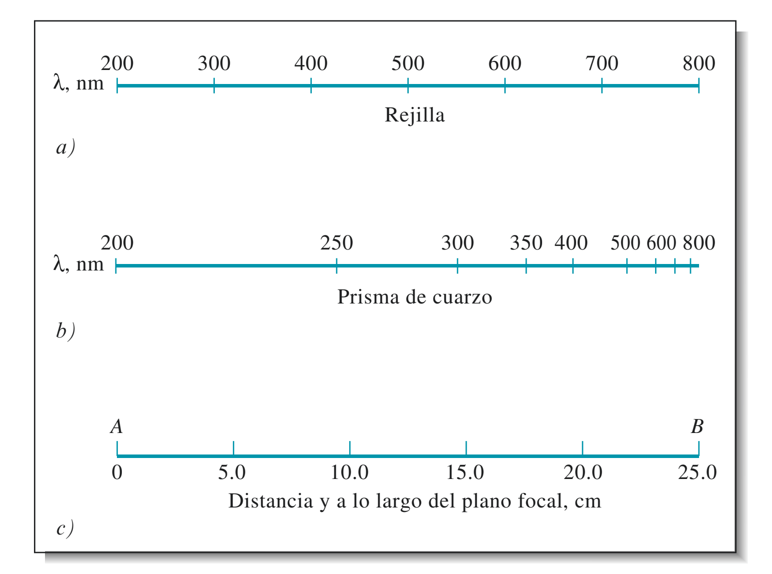


Figura 25.9 Dispersión de la radiación a lo largo del plano focal *AB* de una *a)* rejilla y *b)* un prisma de cuarzo típicos. Las posiciones *A* y *B* en la escala *c)* están mostradas en la figura 25.6.

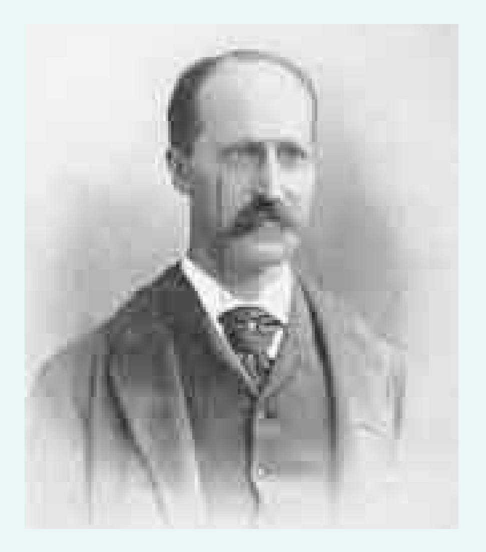
Rejillas holográficas.[5] Uno de los productos que surgió de la tecnología láser es una técnica óptica (en vez de mecánica) para formar rejillas en superficies de vidrio planas y cóncavas. Las rejillas holográficas producidas de esta manera aparecen cada vez de manera más común en los instrumentos ópticos modernos, aun en algunos de los más económicos. Debido a que las rejillas holográficas no están sujetas a errores mecánicos del aparato formador de ranuras o surcos, presentan una perfección mayor en la forma y las dimensiones de las líneas y, por lo tanto, producen espectros libres de radiación errante y fantasmas (imágenes dobles). Las rejillas holográficas réplica son indistinguibles de la rejilla maestra.[6] El artículo 25.3 describe el proceso de formación de surcos mecánico y holográfico de rejillas.

ARTÍCULO 25.3

Producción de rejillas grabadas y holográficas

La dispersión de la radiación UV/visible se puede producir dirigiendo un rayo policromático a través de una **rejilla de transmisión** o hacia la superficie de una **rejilla de reflexión**. La rejilla de reflexión es por mucho la más común. Las **rejillas réplica**, que se utilizan en muchos monocromadores, se fabrican a partir de una **rejilla maestra**. La rejilla maestra consta de un gran número de ranuras o surcos paralelos y muy cercanos entre sí que están grabados o rayados en una superficie dura que es pulida con una herramienta adecuada en forma de diamante. Para la región UV/visible, una rejilla contendrá entre 50 y 6000 surcos mm^{-1}, aunque lo más común es que contenga de 1200 a 2400. Las rejillas maestras se rayan con una herramienta de diamante que es operada por una máquina de rayado. La construcción de una buena rejilla maestra es tediosa, consume mucho tiempo y es cara, debido a que los surcos deben ser idénticos en tamaño, exactamente paralelos y tener un espacio igual entre ellos de entre 3 a 10 cm de longitud a lo largo de la rejilla. Debido a la dificultad que representa su construcción, se han producido pocas rejillas maestras.

La era moderna de las rejillas data de 1880 cuando Henry Rowland construyó una máquina capaz de rayar rejillas de hasta 6 pulgadas de ancho con más de 100,000 surcos. Un dibujo simplificado de la máquina de Rowland se muestra en la figura 25A.3. Con esta máquina, un tornillo de alta precisión mueve el carro formador de rejillas, mientras que un estilete de diamante corta los pequeños surcos paralelos. ¡Imagine la dificultad que representa rayar estos 100,000 surcos de manera manual en una rejilla de 6 pulgadas de ancho! La máquina requería aproximadamente 5 horas para calentarse a una temperatura casi uniforme. Después de esta etapa de calentamiento, se necesitaban casi 15 horas o un poco más para obtener una capa uniforme de lubricante en la superficie. Solo después de



Henry A. Rowland (1848-1901) fue un físico norteamericano y el primer presidente de la Sociedad Americana de Física. También fue el primer presidente del Departamento de Física de la Universidad Johns Hopkins. Aunque llevó a cabo investigación en áreas como la electricidad y el magnetismo, es más conocido por el desarrollo de métodos para producir rejillas de difracción de alta calidad.

(continúa)

[5]Véase J. Flamand, A. Grillo y G. Hayat, *Amer. Lab.*, **1975**, *7*(5), 47; J. M. Lerner *et al.*, *Proc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, **1980**, *240*, 72, 82.
[6]I. R. Altelmose, *J. Chem. Educ.*, **1986**, *63*, A216, DOI:10.1021/ed063pA216.

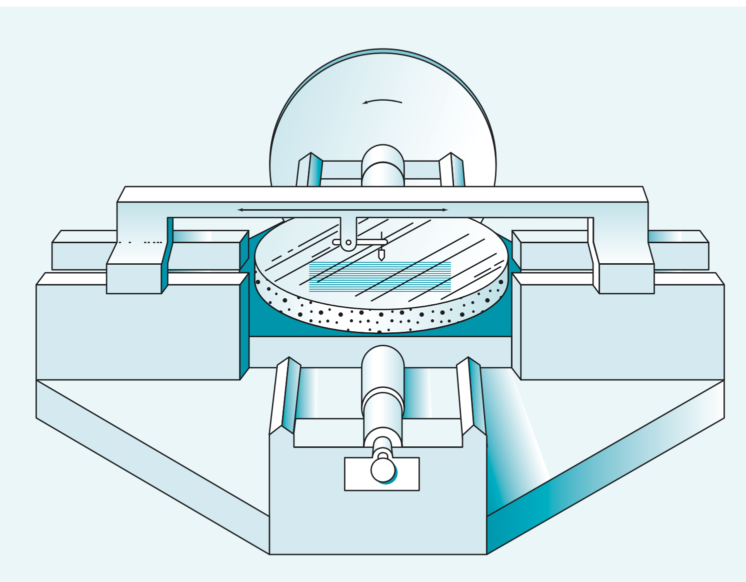


Figura 25A.3 Diagrama simplificado de la máquina de rayado de Rowland. Un tornillo de precisión único mueve el carro de la máquina. Una punta de diamante viaja sobre la rejilla, que es rayada sobre la superficie de un espejo cóncavo. Las máquinas de este tipo fueron los modelos para muchas máquinas de rayado construidas después de la época de Rowland. Las máquinas de rayado están entre los dispositivos mecánicos macroscópicos más sensibles y precisos jamás construidos. Las rejillas resultantes han desempeñado una función integral en muchos de los avances de la ciencia más importantes en el siglo pasado.

este tiempo se bajaba el diamante para comenzar el proceso de rayado. Las rejillas más grandes requerían aproximadamente una semana para ser producidas.

Dos mejoras importantes fueron hechas por Strong en la década de 1930. La más importante fue el depósito al vacío de aluminio sobre los espacios en blanco de vidrio como medio. La delgada capa de aluminio daba una superficie más suave y reducía el desgaste de la herramienta de diamante.

Hoy en día, las máquinas de rayado utilizan control interferométrico (véase artículo 25.7) sobre el proceso de rayado. Menos de cincuenta máquinas de rayado están en uso alrededor del mundo. Aun si todas estas máquinas fueran operadas 24 horas al día, no podrían cubrir la demanda de rejillas. Afortunadamente, los recubrimientos modernos y la investigación de resinas ha hecho posible producir rejillas réplica de muy alta calidad. Las rejillas réplica se forman a partir de la rejilla maestra por el depósito al vacío de aluminio en una rejilla maestra rayada. La capa de aluminio después es recubierta con un material tipo epoxi. El material se polimeriza posteriormente y la réplica se separa de la rejilla maestra. Las rejillas réplica que se producen actualmente son superiores a las rejillas maestra producidas en el pasado.

Otra forma en que se pueden fabricar rejillas es el resultado de la tecnología láser. Estas **rejillas holográficas** se fabrican recubriendo una placa de vidrio plana con un material que es fotosensible (fotorresistente). Los rayos de un par de láseres idénticos se hacen incidir en la superficie de vidrio recubierta. Las franjas de interferencia resultantes (véase el artículo 25.7) de los dos rayos sensibilizan la fotorresistencia, produciendo áreas que se pueden disolver, dejando atrás una estructura con surcos. El aluminio se deposita al vacío en esta superficie para producir una rejilla de reflexión. El espacio entre los surcos se puede cambiar si se cambia el ángulo de los dos rayos láser, uno con respecto al otro. Se pueden fabricar rejillas casi perfectas con aproximadamente 6000 líneas por mm de esta manera a un costo relativamente bajo. Las rejillas holográficas no son tan eficientes en cuanto a su producción de luz como las rejillas grabadas; sin embargo, pueden eliminar líneas falsas, llamadas **fantasmas de rejilla**, y reducen la luz dispersada que resulta de los errores del grabado.

Filtros de radiación

La función de los filtros es bloquear o absorber toda la radiación, a excepción de una banda restringida. Como se muestra en la **figura 25.10**, se utilizan dos tipos de filtros en espectroscopia: los **filtros de interferencia** y los **filtros de absorción**. Los filtros de interferencia se utilizan típicamente para las mediciones de absorción. Estos filtros por lo general transmiten una fracción de radiación mucho mayor a sus longitudes de onda nominales que los filtros de absorción.

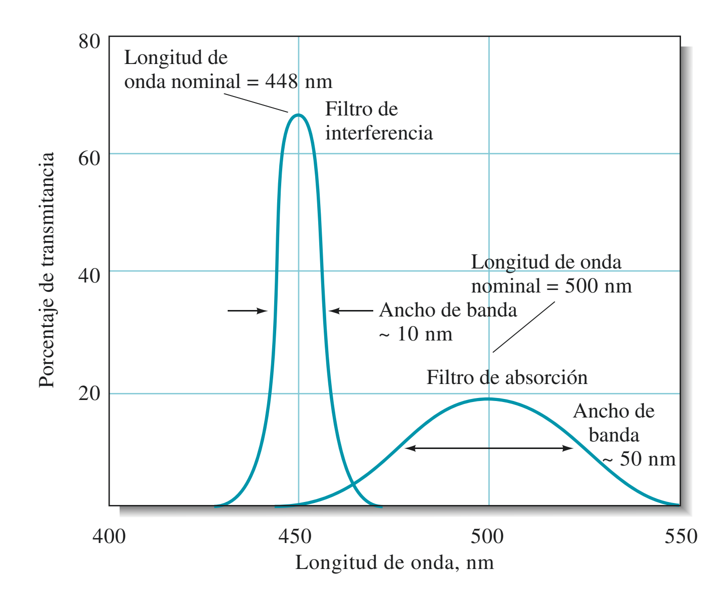


Figura 25.10 Anchos de banda para dos tipos de filtro.

Filtros de interferencia. Los filtros de interferencia se utilizan con las radiaciones ultravioleta y visible, así como con longitudes de onda tan largas como aproximadamente 14 μm en la región infrarroja. Como su nombre lo implica, un filtro de interferencia se basa en la interferencia óptica para proporcionar una banda de radiación relativamente estrecha, típicamente de 5 a 20 nm de ancho. Como se muestra en la **figura 25.11*a***, un filtro de interferencia consiste en una capa muy delgada de un material **dieléctrico** transparente (con frecuencia fluoruro de calcio o fluoruro de magnesio) recubierto por ambos lados con una película de metal que es lo suficientemente delgada para transmitir casi la mitad de la radiación que la incide y de reflejar la otra mitad. Este arreglo se coloca entre dos placas de vidrio para protegerlo de la atmósfera. Cuando la radiación incide el arreglo central a un ángulo de 90 grados, aproximadamente la mitad es transmitida por

Un material **dieléctrico** es una sustancia no conductora o aislante. Estos materiales son en general transparentes ópticamente.

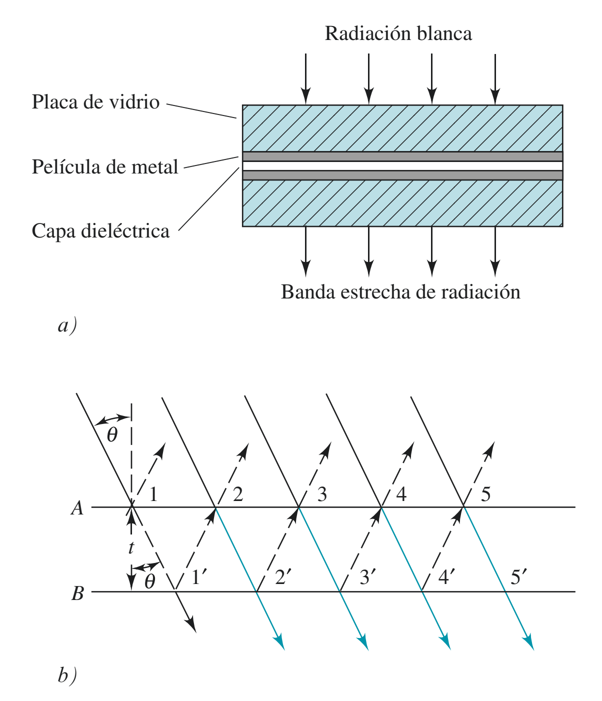


Figura 25.11 *a)* Esquema del corte transversal de un filtro de interferencia. Note que el dibujo no está a escala y que las tres bandas centrales son mucho más estrechas de lo que se muestra. *b)* Esquema que muestra las condiciones para la interferencia constructiva.

la primera capa metálica y la otra mitad es reflejada. La radiación transmitida experimenta una partición similar cuando alcanza la segunda capa de metal. Si la porción reflejada de la segunda capa es de la longitud de onda apropiada, es parcialmente reflejada de la porción interna de la primera capa en fase con la luz incidente de la misma longitud de onda. El resultado es interferencia constructiva de la radiación de esta longitud de onda y la remoción destructiva de la mayoría de las otras longitudes de onda. Como se muestra en el artículo 25.4, la longitud de onda nominal para un filtro de interferencia $\lambda_{máx}$ está dada por la ecuación:

$$\lambda_{máx} = \frac{2t\eta}{\mathbf{n}} \tag{25.2}$$

donde t es el grosor de la capa central de fluoruro, η es su índice de refracción y $\mathbf{n}$ es un entero llamado el orden de interferencia. Las capas de vidrio del filtro son seleccionadas para absorber todas menos una de las longitudes de onda transmitidas por la capa central y, por lo tanto, restringen la transmisión del filtro a un solo orden.

ARTÍCULO 25.4

Bases de la ecuación 25.2

La relación entre el grosor de la capa dieléctrica t y la longitud de onda transmitida λ puede encontrarse con ayuda de la **figura 25.11*b***. Para fines de claridad, se muestra el rayo incidente llegando a un ángulo θ de la perpendicular. En el punto 1, la radiación es parcialmente reflejada y parcialmente transmitida al punto 1′ donde la reflexión y la transmisión parciales ocurren de nuevo. El mismo proceso ocurre en 2, 2′, y así sucesivamente. Para que ocurra un reforzamiento en el punto 2, la distancia recorrida por el rayo reflejado en 1′ debe ser un múltiplo de su longitud de onda en el medio λ'. Ya que la longitud de la trayectoria entre las superficies puede expresarse como $t/\cos\theta$, la condición para que ocurra el reforzamiento es que $\mathbf{n}\lambda' = 2t/\cos\theta$, donde $\mathbf{n}$ es un número entero pequeño.

En la práctica, θ se aproxima a cero y $\cos\theta$ se aproxima a la unidad, de tal manera que la ecuación derivada de la figura 25.11 se simplifica a:

$$\mathbf{n}\lambda' = 2t$$

donde λ’ es la longitud de onda de la radiación *en el dieléctrico* y t es el grosor del dieléctrico. La longitud de onda correspondiente en el aire está dada por:

$$\lambda = \lambda'\eta$$

donde η es el índice de refracción del medio dieléctrico. Por lo tanto, las longitudes de onda de la radiación transmitida por el filtro son:

$$\lambda = \frac{2t\eta}{\mathbf{n}}$$

La figura 25.10 ilustra las características de desempeño de un filtro de interferencia típico. La mayoría de los filtros de este tipo tiene anchos de banda menores que 1.5% de la longitud de onda nominal, aunque esta cifra disminuye a 0.15% en algunos filtros de banda estrecha. Los filtros de banda estrecha tienen un máximo de transmitancia de aproximadamente 10%.

Filtros de absorción. Los filtros de absorción, que por lo general son más económicos y más resistentes que los filtros de interferencia, están limitados a usarse en la región visible. Este tipo de filtro usualmente consiste en una placa de vidrio colorida que absorbe parte de la radiación incidente y transmite la banda de longitud de onda deseada. Los filtros de absorción tienen anchos de banda efectivos que están en el intervalo de los 30 a los 250 nm. Los filtros que proveen los anchos de banda más estrechos también absorben una fracción significativa de la radiación deseada y pueden tener una transmitancia de 1% o menos en los valores máximos de su pico de banda. La figura 25.10 contrasta las características de desempeño de un filtro de absorción típico con su contraparte de interferencia. Los filtros de vidrio con transmitancia máxima a lo largo de la región visible completa están disponibles en casas comerciales. Mientras que sus características de desempeño son inferiores a las de los filtros de interferencia, su costo es mucho menor y pueden ser adecuados para muchas aplicaciones de rutina.

Los filtros tienen como ventajas su simplicidad, resistencia y bajo costo. Sin embargo, dado que un filtro solo puede aislar una sola banda de longitudes de onda, debe utilizarse un nuevo filtro para una banda de longitudes de onda diferente. Por lo tanto, los instrumentos con filtros solo se utilizan cuando se hacen mediciones a una longitud de onda fija o cuando la longitud de onda se cambia con poca frecuencia.

En la región IR del espectro, la mayoría de los instrumentos modernos no dispersan el espectro en lo absoluto, aunque esta práctica era común en los instrumentos más antiguos. En su lugar, se utiliza un **interferómetro**, y las interferencias constructiva y destructiva de las ondas electromagnéticas se utiliza para obtener información espectral a través de una técnica llamada transformada de Fourier. Estos instrumentos IR se discuten más a profundidad en el artículo 25.7 y en la sección 26C.2.

25A.4 Detección y medición de energía radiante

Para obtener información espectroscópica, la energía radiante transmitida, manifestada como fluorescencia o emitida, debe ser detectada de cierta manera y convertida en una cantidad medible. Un **detector** es un dispositivo que identifica, registra o indica un cambio en una de las variables en su ambiente como la presión, temperatura o radiación electromagnética. Algunos ejemplos familiares de detectores influyen la película fotográfica para indicar la presencia de radiación electromagnética o radioactiva, el puntero de una balanza para indicar diferencias de masa y el nivel de mercurio en un termómetro para indicar temperatura. El ojo humano también es un detector: convierte la radiación visible en una señal eléctrica que pasa al cerebro a través de una cadena de neuronas en el nervio óptico lo que produce la visión.

Invariablemente en los instrumentos modernos, la información de interés es codificada y procesada como una señal eléctrica. Un **transductor** convierte las cantidades no eléctricas, como la intensidad de luz, el pH, la masa y la temperatura, en **señales eléctricas** que pueden ser amplificadas posteriormente, manipuladas y, por último, convertidas en números proporcionales a la magnitud de la cantidad original. En esta sección solo se discuten los transductores de radiación.

Un **transductor** convierte varios tipos de cantidades químicas y físicas en señales eléctricas, como la carga eléctrica, corriente o voltaje.

Propiedades de los transductores de radiación

El transductor ideal para la radiación electromagnética responde rápidamente a bajos niveles de energía radiante a lo largo de un intervalo amplio de longitudes de onda. Además, produce una señal eléctrica que es fácilmente amplificada y que tiene bajos niveles de ruido eléctrico (véase artículo 25.5).

Las fuentes de ruido más comunes incluyen la vibración, recolección a partir de líneas de 60 Hz, variaciones de temperatura y fluctuaciones de frecuencia o voltaje en el suministro eléctrico.

TABLA 25.2

Detectores comunes para espectroscopia de absorción

Tipo	Intervalo de longitudes de onda, nm
Detectores de fotones	
Fototubos	150–1000
Tubos fotomultiplicadores	150–1000
Fotodiodos de silicio	350–1100
Celdas fotoconductoras	1000–50,000
Detectores térmicos	
Termopares	600–20,000
Bolómetros	600–20,000
Celdas neumáticas	600–40,000
Dispositivos piroeléctricos	1000–20,000

Finalmente, la señal eléctrica producida por un transductor debe estar relacionada linealmente con la energía radiante P del rayo, como se muestra en la ecuación 25.3:

$$G = KP + K' \quad (25.3)$$

donde G es la respuesta eléctrica del detector en unidades de corriente, voltaje o carga. La constante de proporcionalidad K mide la sensibilidad del detector en términos de la respuesta eléctrica por unidad de energía radiante de entrada.

La **corriente de oscuridad** es una corriente producida por un transductor de radiación cuando ninguna luz está incidiendo en el dispositivo.

Muchos transductores exhiben una pequeña respuesta constante K', conocida como **corriente de oscuridad**, aun cuando no incida ninguna radiación en sus superficies. Los instrumentos con transductores que tienen una respuesta significativa de corriente de oscuridad están equipados comúnmente con un circuito electrónico o un programa de computadora para extraer la corriente de oscuridad de forma automática. Por lo tanto, en circunstancias ordinarias, se puede simplificar la ecuación 25.3 a

$$G = KP \quad (25.4)$$

Tipos de transductores

Como se muestra en la **tabla 25.2**, hay dos tipos generales de transductores: un tipo responde a fotones; el otro, a calor. Todos los detectores de fotones están basados en la interacción de la radiación con una superficie reactiva ya sea para producir electrones (**fotoemisión**) o para promover electrones a estados energéticos en los cuales puedan conducir electricidad (**fotoconducción**). Únicamente la radiación UV, visible e IR cercana poseen energía suficiente para provocar la fotoemisión; por lo tanto, los detectores de fotoemisión están limitados a longitudes de onda menores que aproximadamente 2 μm (2000 nm). Los fotoconductores se pueden utilizar en las regiones IR cercana, media y lejana del espectro.

Generalmente, las señales producidas por los instrumentos analíticos fluctúan de manera aleatoria debido al gran número de variables que no son controladas. Estas fluctuaciones, que limitan la sensibilidad de un instrumento, se llaman **ruido**. La terminología se originó en la ingeniería de radio donde la presencia de fluctuaciones indeseables de señal se puede escuchar como estática, o ruido.

ARTÍCULO 25.5

Señales, ruido y la relación señal-ruido

La salida de un instrumento analítico fluctúa de manera aleatoria. Estas fluctuaciones limitan la precisión del instrumento y son el resultado neto de un gran número de variables aleatorias no controladas en el instrumento y en el sistema químico en estudio. Un

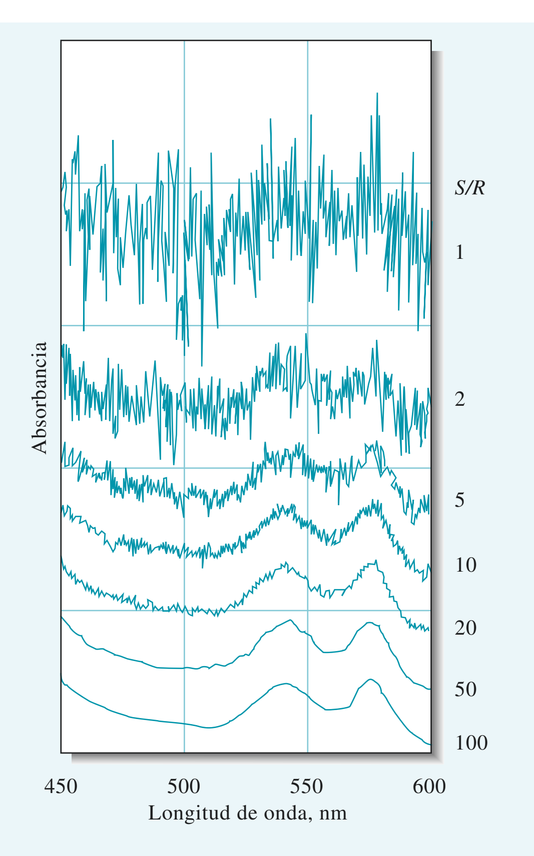


Figura 25A.4 Espectro de absorción de la hemoglobina con niveles de señal idénticos pero diferentes cantidades de ruido. Note que las curvas se han desplazado sobre el eje de absorbancia por cuestiones de claridad.

ejemplo de estas variables es la llegada aleatoria de fotones al fotocátodo o a un tubo fotomultiplicador. El término *ruido* se utiliza para describir estas fluctuaciones, y cada variable no controlada es una fuente de ruido. El término proviene de la ingeniería electrónica y de sonido donde las fluctuaciones indeseables aparecen al oído como estática, o ruido. El valor promedio de la salida de un dispositivo electrónico se llama *señal*, y la desviación estándar de la señal es una medida del ruido.

Una cifra importante de mérito para los instrumentos analíticos, estéreos, reproductores de discos compactos y muchos otros tipos de dispositivos electrónicos es la relación señal-ruido (*S/R*). La **relación señal-ruido** se define comúnmente como la relación entre el valor promedio de la señal de salida con su desviación estándar. El comportamiento señal-ruido de un espectrofotómetro de absorción se ilustra en el espectro de la hemoglobina mostrado en la **figura 25A.4**. El espectro en la parte baja de la figura tiene una $S/R = 100$, y se pueden encontrar con facilidad los máximos de absorción a 540 nm y a 580 nm. A medida que la *S/R* se degrada a aproximadamente dos en el segundo espectro de la figura superior, los picos son apenas visibles. En algún punto entre $S/R = 2$ y $S/R = 1$, los picos desaparecen en el ruido y son imposibles de identificar. A medida que los instrumentos modernos se han vuelto computarizados y son controlados por circuitos electrónicos sofisticados, se han desarrollado varios métodos para aumentar la relación señal-ruido de las salidas de los instrumentos. Estos métodos incluyen el filtrado análogo, la amplificación sincrónica, el promediado, suavizado y la transformada de Fourier.[7]

[7] D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6a. ed., cap. 5, Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007.

Por lo general, se detecta la radiación IR midiendo el aumento de temperatura de un material térmicamente sensible localizado en la trayectoria del rayo o midiendo el incremento de conductividad eléctrica de un material fotoconductor cuando absorbe radiación IR. Debido a que los cambios de temperatura que resultan de la absorción de energía IR son muy pequeños, la temperatura ambiente debe ser controlada cuidadosamente para evitar errores grandes. El sistema detector la mayor parte limita la sensibilidad y la precisión de un instrumento IR.

Detectores de fotones

Los tipos de detectores de fotones que se utilizan más ampliamente incluyen los fototubos, los tubos fotomultiplicadores, los fotodiodos de silicio, los arreglos de fotodiodos y los dispositivos de transferencia de cargas, como los dispositivos de carga acoplada y de inyección de carga.

Fototubos y tubos fotomultiplicadores. La respuesta de un fototubo o de un tubo fotomultiplicador es el resultado del efecto fotoeléctrico. Como se muestra en la **figura 25.12**, un fototubo consta de un fotocátodo semicilíndrico y de un ánodo de alambre sellado dentro de una cubierta al vacío de vidrio transparente o de cuarzo. La superficie cóncava del cátodo sostiene una capa de material fotoemisivo, como un metal alcalino o un óxido metálico que emite electrones cuando se irradia con luz de una energía apropiada. Cuando se aplica un voltaje a través de los electrodos, los **fotoelectrones** emitidos son atraídos hacia el ánodo de alambre con carga positiva. Estos electrones producen una **fotocorriente** en el circuito mostrado en la figura 25.12. Esta corriente puede ser entonces amplificada y medida. El número de fotoelectrones expulsados del fotocátodo por unidad de tiempo es directamente proporcional a la energía radiante del haz o rayo que incide en la superficie. Cuando se aplica un voltaje de aproximadamente 90 V o más, todos estos fotoelectrones son recolectados en el ánodo para producir una fotocorriente que también es proporcional a la energía radiante del rayo.

Los **fotoelectrones** son electrones que son emitidos de una superficie fotosensitiva por radiación electromagnética. Una fotocorriente es la corriente en un circuito externo que está limitada por la velocidad de emisión de fotoelectrones.

El **tubo fotomultiplicador** (TFM) se construye de manera similar al fototubo, pero es significativamente más sensible. El fotocátodo es similar al del fototubo, los electrones se emiten con la exposición a la radiación. Sin embargo, en lugar de un ánodo de alambre sencillo, el TFM tiene una serie de electrodos llamados **dínodos**, como se muestra en la **figura 25.13**. Los electrones emitidos desde el cátodo se aceleran hacia el primer dínodo que se mantiene de 90–100 V positivos con respecto al cátodo. Cada fotoelectrón acelerado que golpea la superficie del dínodo produce varios electrones, llamados electrones secundarios, los cuales son acelerados hacia el dínodo 2, que se mantiene de 90 a 100 V

Los tubos fotomultiplicadores están dentro de los transductores más utilizados para la detección de radiación ultravioleta/visible.

La mayor ventaja de los fotomultiplicadores es la amplificación interna. Aproximadamente de 10^6 a 10^7 electrones se producen en el ánodo por cada fotón que incide en el fotocátodo de un tubo fotomultiplicador (TFM).

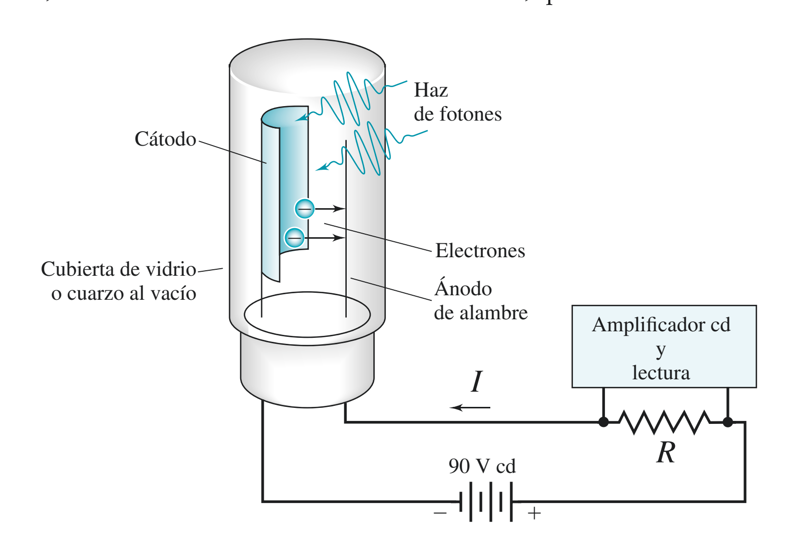


Figura 25.12 Fototubo y circuito acompañante. La fotocorriente inducida por la radiación produce un voltaje ($V = IR$) a través del resistor de medición; este voltaje después se amplifica y se mide.

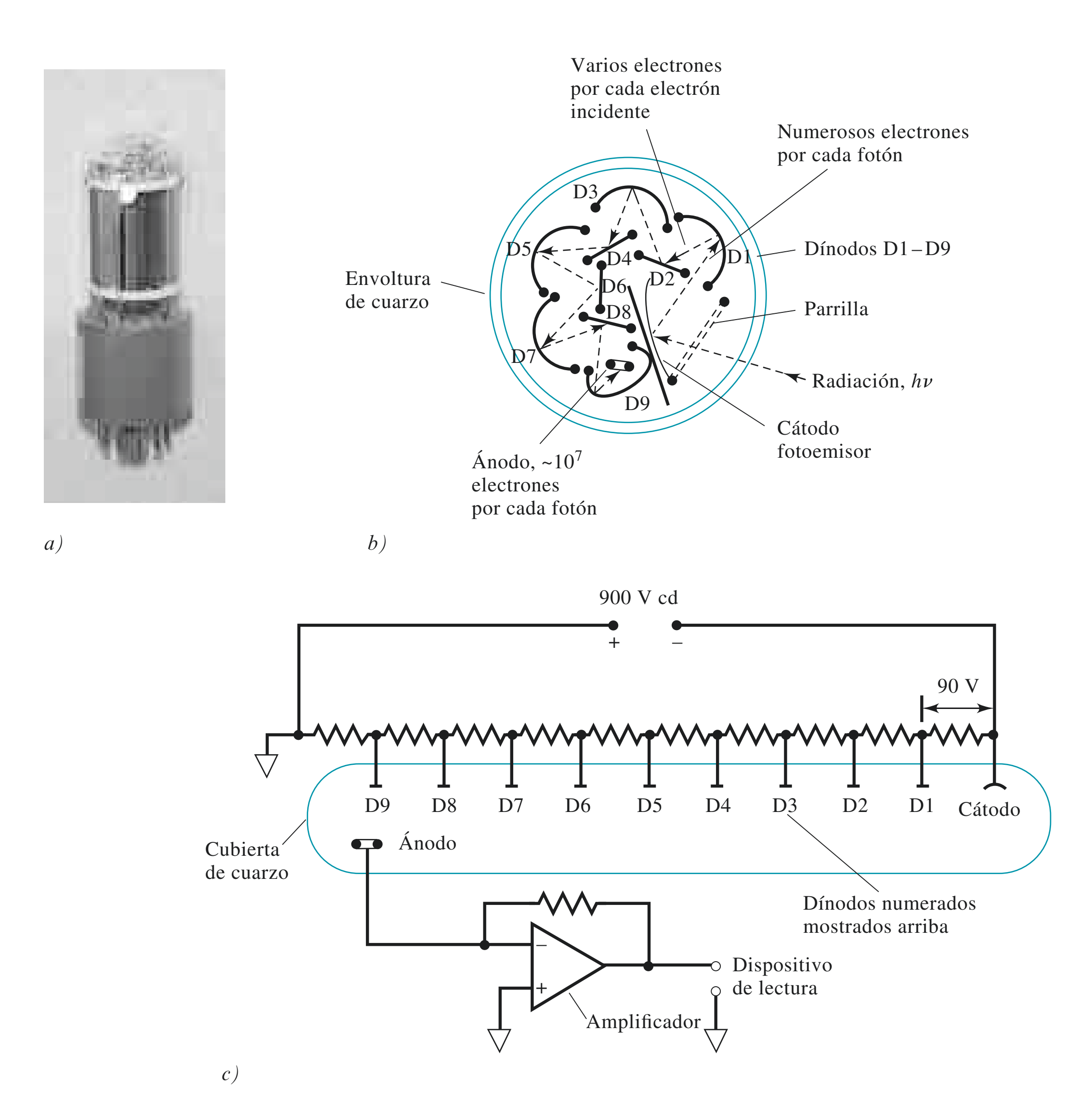


Figura 25.13 Diagrama de un tubo fotomultiplicador. *a)* Fotografía; *b)* corte transversal; y *c)* diagrama eléctrico que ilustra la polarización del dínodo y la medición de la fotocorriente. La radiación que incide en el cátodo fotosensible *b)* da origen a fotoelectrones por acción del efecto fotoeléctrico. El dínodo D1 se mantiene en voltaje positivo con respecto al fotocátodo. Los electrones emitidos por el cátodo son atraídos al primer dínodo y acelerados en el campo. Cada electrón que incide en el dínodo D1, por lo tanto, da origen a dos o cuatro electrones secundarios. Estos electrones son atraídos al dínodo D2, que de nuevo es positivo con respecto al dínodo D1. La amplificación resultante en el ánodo puede ser de 10^6 o mayor. El factor de amplificación exacto depende del número de dínodos y de las diferencias de voltaje entre cada dínodo. Esta amplificación interna automática es una de las mayores ventajas de los tubos fotomultiplicadores. Con la instrumentación moderna, la llegada de pulsos de fotocorriente individual puede ser detectada y contada en lugar de ser medida como corriente promedio. Esta técnica, llamada *conteo de fotones*, es ventajosa a muy bajos niveles de luz.

❮ Con la instrumentación electrónica moderna es posible detectar los pulsos de electrones que resultan del arribo de fotones individuales en el fotocátodo de un TFM. Los pulsos se cuentan y la cuenta acumulada es una medida de la intensidad de la radiación electromagnética que incide en el TFM. El **conteo de fotones** es ventajoso cuando la intensidad de luz, o la frecuencia de arribo de los fotones al fotocátodo, es baja.

más positivo que el dínodo 1. De nuevo, la amplificación electrónica (ganancia) ocurre. Para el momento en que este proceso ha sido repetido en cada uno de los dínodos, se habrán producido de 10^5 a 10^7 electrones por cada fotón incidente. Esta cascada de electrones es finalmente recolectada en el ánodo para proveer una corriente promedio que después es amplificada electrónicamente y medida.

Celdas fotoconductoras. Los transductores fotoconductores constan de una película delgada de un material semiconductor, como el sulfuro de plomo, telururo de cadmio y mercurio (TCM), o antimoniuro de indio, depositado comúnmente en una superficie de vidrio no conductora y sellada dentro de una cubierta al vacío. La absorción de radiación por estos materiales promueve los electrones de valencia no conductores a un nivel energético mayor, lo cual disminuye la resistencia eléctrica del semiconductor. Típicamente, un fotoconductor se coloca en serie con una fuente de voltaje y un resistor de carga, y la caída de voltaje a través del resistor de carga sirve como una medida de la energía radiante del rayo de radiación. Los detectores de PbS y de InSb son bastante populares en la región IR cercana del espectro. El detector de TCM es útil en las regiones IR media y lejana cuando se enfría con N_2 líquido para minimizar el ruido térmico. Esta aplicación es importante en los espectrómetros infrarrojos con transformada de Fourier.

Un **semiconductor** es una sustancia que tiene una conductividad que se encuentra entre la de un metal y entre la de un dieléctrico (aislante).

Fotodiodos de silicio y arreglos de fotodiodos. El silicio cristalino es un semiconductor, un material cuya conductividad eléctrica es menor que la de un metal, pero mayor que la de un aislante eléctrico. El silicio es un elemento del grupo IV y, por lo tanto, tiene cuatro electrones de valencia. En un cristal de silicio, cada uno de esos electrones está combinado con electrones de otros cuatro átomos de silicio para formar cuatro enlaces covalentes. A temperatura ambiente, ocurre suficiente agitación térmica en esta estructura para liberar un electrón ocasional de su estado enlazado, dejándolo libre para moverse a través del cristal. La excitación térmica de un electrón deja atrás una región cargada positivamente denominada hueco, la cual, como el electrón, también es móvil. El mecanismo de movimiento del hueco es secuencial, el electrón enlazado de un átomo de silicio vecino salta a la región deficiente en electrones (el hueco) y entonces crea otro hueco positivo a su paso. El movimiento de electrones y huecos en direcciones opuestas en los semiconductores es la fuente de conductividad de estos dispositivos.

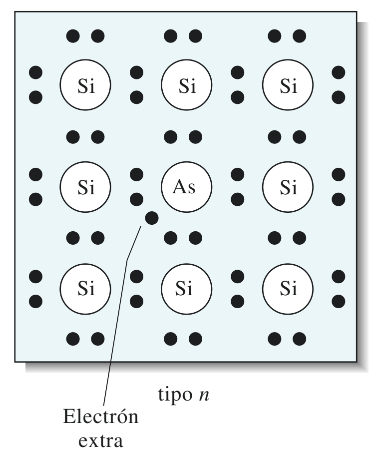


Figura 25.14 Representación en dos dimensiones de silicio tipo *n* que muestra un átomo actuando como “impureza”.

La conductividad del silicio se puede aumentar en gran medida al añadir impurezas, en este proceso una cantidad controlada y muy pequeña (aproximadamente 1 ppm) de un elemento del grupo V o del grupo III se distribuye de forma homogénea a lo largo del cristal de silicio. Por ejemplo, cuando se le añade un elemento del grupo V, como el arsénico, cuatro de los cinco electrones de valencia del dopante forman enlaces covalentes con cuatro átomos de silicio dejando un electrón libre para conducir (véase la **figura 25.14**). Cuando el silicio es dopado con un elemento del grupo III, como el galio, que tiene tres electrones de valencia, se desarrolla un exceso de huecos, aumentando también la conductividad (véase la **figura 25.15**). Un semiconductor que contiene electrones no enlazados (cargas negativas) es llamado semiconductor tipo *n*, mientras que uno que contiene un exceso de huecos (cargas positivas) es llamado semiconductor tipo *p*. En un semiconductor tipo *n*, los electrones son el acarreador mayoritario; en uno tipo *p* los huecos son el acarreador mayoritario.

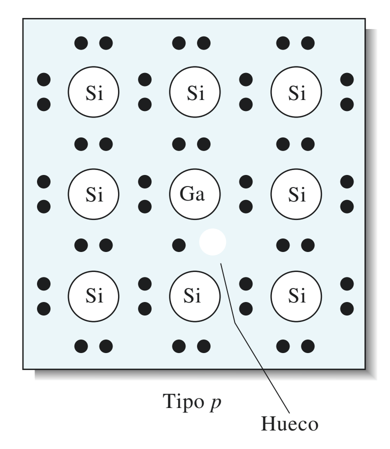


Figura 25.15 Representación en dos dimensiones de silicio tipo *p* mostrando un átomo que actúa como “impureza”.

La tecnología de silicio en el presente hace posible la fabricación de un dispositivo conocido como unión *pn* o diodo *pn*, el cual conduce en una dirección pero no en la otra. La **figura 25.16*a*** es un esquema de un diodo de silicio. La unión *pn* se muestra como una línea punteada a lo largo de la mitad del cristal. Los alambres eléctricos se conectan en ambos extremos del dispositivo. La **figura 25.16*b*** muestra la unión en su modo de conducción, donde la terminal positiva de una fuente cd está conectada a la región *p* y la terminal negativa está conectada a la región *n*. Se dice que el diodo tiene **polarización directa** en estas condiciones. El exceso de electrones en la región *n* y los huecos positivos en la región *p* se mueven hacia la unión, donde se combinan y se aniquilan entre sí. La terminal negativa de la fuente inyecta nuevos electrones a la región *n*, la cual puede seguir el proceso de conducción. La terminal positiva extrae electrones de la región *p* y, por lo tanto, crea nuevos huecos que son libres de migrar hacia la unión *pn*.

Los fotodiodos son dispositivos semiconductores de unión *pn* que responden a la luz incidente formando pares electrón-hueco. Cuando se aplica un voltaje al diodo *pn* de tal

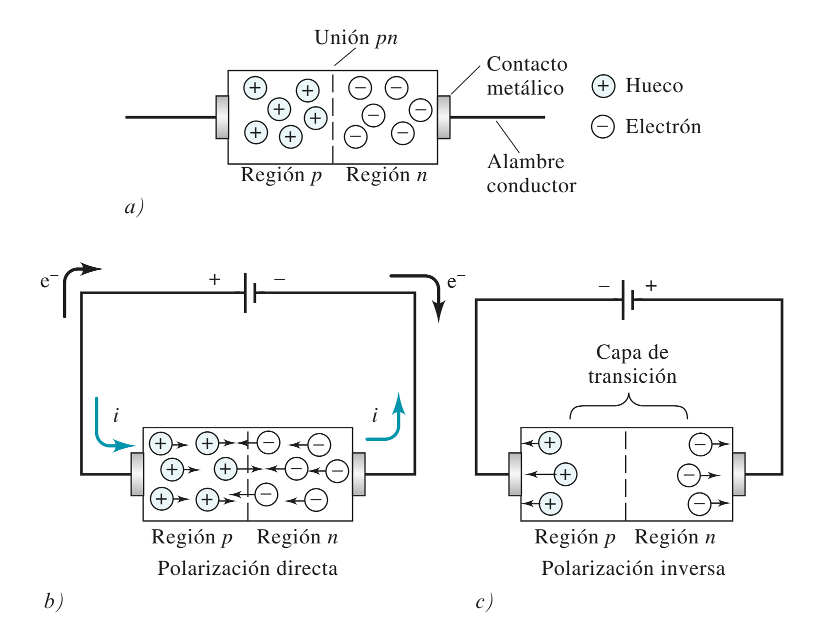


Figura 25.16 *a)* Esquema de un diodo de silicio. *b)* Flujo de la electricidad en condiciones de polarización directa. *c)* Formación de la **capa de transición**, la cual previene el flujo de electricidad en condiciones de polarización inversa.

manera que el semiconductor tipo *p* es negativo con respecto al semiconductor tipo *n*, se dice que el diodo presenta **polarización inversa**. La **figura 25.16*c*** ilustra el comportamiento de un diodo de silicio en condiciones de polarización inversa. La mayoría de los acarreadores se aleja de la unión, dejando atrás una **capa de transición** no conductora. La conductancia en condiciones de polarización inversa es únicamente 10^{-6} a 10^{-8} de la conductancia en condiciones de polarización directa. En otras palabras, un diodo de silicio conduce en una dirección, pero no en la otra, y se dice que es un rectificador de corriente.

En electrónica, la **polarización** es un voltaje dc, algunas veces llamado voltaje polarizante, aplicado a un elemento de un circuito para establecer un nivel de referencia para su operación.

Un diodo de silicio en condiciones de polarización inversa puede servir como transductor de la radiación debido a que los fotones ultravioleta y visibles son lo suficientemente energéticos para crear electrones adicionales y huecos cuando inciden en la capa de transición de una unión *pn*. El incremento de corriente resultante se puede medir y es directamente proporcional a la energía radiante. Un detector con diodo de silicio es más sensible que un fototubo simple al vacío, pero menos sensible que un tubo fotomultiplicador.

❮ Un fotodiodo de silicio es un diodo de silicio con polarización inversa que se utiliza para medir energía de radiación.

Detectores basados en arreglos de diodos. Los fotodiodos de silicio se han vuelto muy importantes en años recientes debido a que se pueden fabricar 1000 o más lado a lado en un pequeño chip de silicio con un ancho de solo 0.02 mm de los diodos individuales. Con uno o dos de los detectores basados en arreglos de diodos colocados a lo largo del plano focal de un monocromador, todas las longitudes de onda que pasan se pueden monitorear de manera simultánea, lo que hace posible la espectroscopia de alta velocidad. Si el número de cargas inducidas por luz por unidad de tiempo es grande en comparación con los acarreadores de carga producidos de manera térmica, la corriente en un circuito externo, en condiciones de polarización inversa, está directamente relacionada con la energía de la radiación incidente. Los detectores basados en fotodiodos de silicio responden extremadamente rápido, casi siempre en nanosegundos. Los arreglos de diodos también se pueden obtener de manera comercial con dispositivos de entrada llamados **intensificadores de imagen** para producir ganancia y permitir la detección de bajos niveles de luz.

❮ Los arreglos de fotodiodos se utilizan no solamente en los instrumentos espectroscópicos, sino también en los escáneres ópticos y en los lectores de códigos de barras.

Dispositivos de transferencia de carga. El desempeño de los arreglos de fotodiodos no se compara con los tubos fotomultiplicadores en términos de sensibilidad, intervalo dinámico y relación señal-ruido. Por lo tanto, su uso se ha limitado a situaciones en que la ventaja de sus múltiples canales sobrepasa sus limitaciones. En comparación, las características de desempeño de los detectores basados en el **dispositivo de transferencia de carga** (DTC) se aproximan y en algunas ocasiones sobrepasan a los tubos

fotomultiplicadores, además de poseer la ventaja de múltiples canales. Como resultado, este tipo de detector está apareciendo cada vez en un número mayor de instrumentos espectroscópicos modernos.[8] Una ventaja extra de los detectores basados en transferencia de carga es que son bidimensionales, ya que los elementos detectores individuales están acomodados en filas y en columnas. Por ejemplo, el detector que se describe en la siguiente sección consta de 244 hileras de elementos detectores, cada hilera está compuesta por 388 elementos detectores, lo cual da un arreglo bidimensional de 94,672 detectores individuales, o píxeles, contenidos en un chip de silicio que mide 6.5 mm por 8.7 mm. Con este dispositivo se hace posible registrar un espectro bidimensional completo.

El sílice es dióxido de silicio, SiO_2, y se utiliza como aislante eléctrico.

Los detectores de transferencia de carga operan de manera parecida a la película fotográfica, ya que integran la información proveniente de las señales en el momento en que incide radiación en ellos. La **figura 25.17** es un corte transversal de uno de los píxeles que forman un arreglo de transferencia de carga. En ese caso, el píxel consta de dos electrodos conductores sobrepuestos en una capa aislante de sílice (SiO_2). (Un píxel en algunos dispositivos de transferencia de carga está hecho de más de dos electrodos.) La capa de sílice separa los electrodos de una región de silicio dopado *n*. Este ensamble constituye un capacitor basado en un semiconductor de óxido metálico que almacena las cargas formadas cuando la radiación incide en el silicio dopado. Cuando, como se muestra, una carga negativa se aplica a los electrodos, se crea una región de inversión de carga bajo los electrodos, la cual es energéticamente favorable para almacenar huecos positivos. Los huecos móviles que se crean por la absorción de fotones por parte del silicio después migran y se acumulan en esta región. Típicamente, esta región, que se denomina pozo de potencial, es capaz de almacenar tanto como 10^5 a 10^6 cargas antes de desbordarse a un píxel adyacente. En la figura 25.17 se muestra que un electrodo es más negativo que el otro, haciendo que la acumulación de carga bajo este electrodo sea más favorable. La cantidad de carga generada durante la exposición a la radiación es medida en dos formas. Un detector con **dispositivo de inyección de cargas** (CID, por sus siglas en inglés), mide el cambio de voltaje provocado por el movimiento de la carga desde la región bajo un electrodo hacia la región bajo el otro. En un detector con **dispositivo de carga acoplada** (CCD, por sus siglas en inglés), la carga se mueve a un amplificador sensor de carga para su medición.

Los dispositivos de carga acoplada también están disponibles con intensificadores de imagen frontales para producir ganancia. Los CCD intensificados (ICCD, por sus siglas en inglés) pueden encenderse y apagarse en intervalos seleccionados para proporcionar resolución en el tiempo para estudios de vida media o para experimentos de cinética química o para discriminar señales indeseables. Un desarrollo reciente en cámaras CCD es la cámara CCD con multiplicador de electrones (EMCCD, por sus siglas en inglés), en la que un registro de ganancia se inserta antes del amplificador de salida. Tanto las ICCD y

Figura 25.17 Corte transversal de uno de los píxeles de un dispositivo de transferencia de carga. El hueco positivo producido por el fotón *hv* se colecta bajo el electrodo negativo.

[8] Para detalles sobre los dispositivos de transferencia de carga véase J. V. Sweedler, K. L. Ratzlaff y M. B. Denton, eds., *Charge-Transfer Devices in Spectroscopy,* New York: VCH, 1994; J. V. Sweedler, Crit. *Rev. Anal. Chem.,* **1993**, *24*, 59, DOI:10.1080/10408349308048819; J. V. Sweedler, R. B. Bilhorn, P. M. Epperson, G. R. Sims y M. B. Denton, *Anal. Chem.,* **1988**, *60*, 282A, DOI: 10.1021/ac00155a002; P. M. Epperson, J. V. Sweedler, R. B. Bilhorn, G. R. Sims y M. B. Denton, *Anal. Chem.,* **1988**, *60*, 327A, DOI: 10.1021/ac00156a001.

las EMCCD son capaces de detectar un solo fotón. Debido al intensificador de imagen, las ICCD son más caras que las EMCCD. Sin embargo, la EMCCD debe enfriarse a bajas temperaturas (≈170 K), lo que lleva a un gasto adicional y a problemas de condensación.

Los CCD y las CID están apareciendo cada vez con mayor frecuencia en los instrumentos espectroscópicos modernos. En las aplicaciones espectroscópicas, los dispositivos de transferencia de carga se utilizan en conjunción con los instrumentos multicanal discutidos en la sección 25B.3. Además de las aplicaciones espectroscópicas, los dispositivos de transferencia de carga se utilizan ampliamente en las cámaras digitales, en las cámaras de televisión de estado sólido, en microscopía y en aplicaciones astronómicas, como el telescopio espacial Hubble.

Detectores térmicos

Los detectores de fotones convenientes discutidos en la sección anterior no pueden ser utilizados para medir radiación infrarroja debido a que los fotones en esta región carecen de energía suficiente para provocar la fotoemisión de electrones. Históricamente, los detectores térmicos, como los termopares, los bolómetros y los dispositivos neumáticos, fueron utilizados para detectar todas las longitudes de onda IR, a excepción de las más cortas. Estos detectores todavía se pueden encontrar en los espectrómetros IR dispersivos más viejos. Las características de la mayoría de los detectores térmicos son muy inferiores a las de los detectores de fotones utilizados en la región UV/visible. La mayoría de los espectrómetros IR de transformada de Fourier utiliza un transductor piroeléctrico o el detector fotoconductivo MCT discutido anteriormente.

Un detector térmico consta de una pequeña superficie ennegrecida que absorbe radiación infrarroja y como resultado aumenta de temperatura. El aumento de temperatura se convierte en una señal eléctrica que es amplificada y medida. En el mejor de los casos, los cambios de temperatura involucrados son minúsculos y ascienden a unas cuantas milésimas de grado Celsius. La dificultad en la medición se incrementa por acción de la radiación térmica del ambiente, la cual siempre es una fuente potencial de incertidumbre. Para minimizar los efectos de esta radiación de fondo, o ruido, los detectores térmicos se empacan al vacío en una cubierta que los protege del medio ambiente. Para minimizar aún más los efectos de este ruido externo, se provoca que el rayo de la fuente alterne entre la intensidad máxima y la intensidad cero haciendo que el rayo pase a través de un disco giratorio llamado hélice, el cual se inserta entre la fuente y el detector.[9] El transductor convierte esta señal periódica de radiación en una corriente eléctrica alternativa que puede ser amplificada y separada de la señal cd resultante de la radiación de fondo. A pesar de estas medidas, las mediciones infrarrojas son significativamente menos precisas que las mediciones de radiación ultravioleta y visible.

Como se muestra en la tabla 25.2, se utilizan cuatro tipos de transductores térmicos para la espectroscopia infrarroja.[10] El más utilizado es un termopar pequeño o un grupo de termopares llamado **termopila**. El **bolómetro** consiste en un elemento conductor cuya resistencia eléctrica cambia en función de la temperatura. Un **detector neumático** consta de una pequeña cámara cilíndrica que está llena de xenón y que contiene una membrana ennegrecida para absorber radiación infrarroja y calentar el gas. Los **detectores piroeléctricos** se fabrican de cristales de un material piroeléctrico, como el titanato de bario o el sulfato de triglicina deuterada. Un cristal de cualquiera de estos dos compuestos se coloca entre un par de electrodos para producir un voltaje dependiente de temperatura cuando están expuestos a radiación infrarroja. Los transductores piroeléctricos son utilizados en

---

[9] Véase D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis,* 6a. ed., Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007, pp. 115–116.
[10] Ibid., pp. 200–202.

los espectrómetros IR, particularmente en los instrumentos que llevan a cabo la transformada de Fourier descritos en la sección 25C.2.

25A.5 Procesadores de señales y dispositivos de lectura de salida

Un procesador de señales es un dispositivo electrónico que puede amplificar la señal eléctrica que proviene de un detector (véase el artículo 25.6). Además, el procesador de señal puede convertir la señal de cd a ca (o a la inversa), cambiar la fase de la señal y filtrarla para remover componentes indeseados. El procesador de señal puede llevar a cabo operaciones matemáticas en la señal tales como la diferenciación, la integración o la conversión a logaritmos. En los instrumentos modernos se pueden encontrar varios tipos de dispositivos de lectura de salida. Los medidores digitales y los monitores de computadora son dos ejemplos. Las computadoras son utilizadas generalmente para controlar varios parámetros instrumentales, para procesar y almacenar datos, para imprimir resultados y espectros, para comparar resultados con varias bases de datos y para establecer comunicación con otras computadoras y dispositivos de red.

ARTÍCULO 25.6

Medición de fotocorrientes con amplificadores operacionales

La corriente producida por un fotodiodo de silicio con polarización inversa es típicamente de 0.1 a 100 μA. Estas corrientes, así como las generadas por los fotomultiplicadores y los fototubos, son tan pequeñas que deben ser convertidas a un voltaje que sea lo suficientemente grande para ser medido con un voltímetro digital o con algún otro dispositivo medidor de voltaje. Se puede llevar a cabo esta conversión con ayuda del circuito de amplificador operacional (amp op) mostrado en la **figura 25A.5**. La luz que incide en el fotodiodo con polarización inversa genera una corriente I en el circuito. Debido a que el amplificador operacional tiene una resistencia de entrada muy grande, básicamente ninguna corriente entra a este y se marca con un signo negativo. Por lo tanto, la corriente en el fotodiodo debe pasar a través del resistor R. La corriente es convenientemente calculada a partir de la ley de Ohm: $E_{salida} = -IR$. Dado que la corriente es proporcional a la energía radiante de la luz (P) que incide en el fotodiodo, $I = kP$, donde k es una constante y, por lo tanto, $E_{salida} = -IR = -kPR = k'P$. Un voltímetro se conecta a la salida del amplificador operacional para producir una lectura directa que es proporcional a la energía radiante de la luz que incide en el fotodiodo. El mismo circuito puede ser utilizado para fotodiodos empacados al vacío o para tubos fotomultiplicadores.[11]

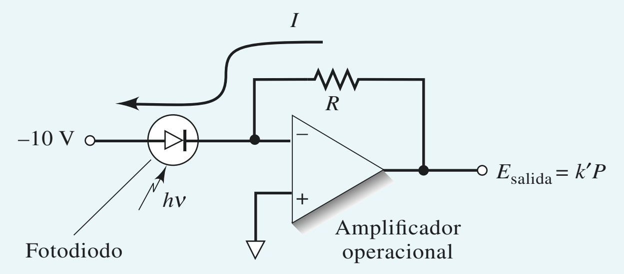


Figura 25A.5 Amplificador operacional convertidor de corriente a voltaje utilizado para monitorear la corriente en un fotodiodo de estado sólido.

25A.6 Contenedores de muestras

Los contenedores de muestras, que generalmente se llaman **celdas** o **cubetas**, deben tener ventanas transparentes en la región espectral de interés. En la figura 25.2 se muestran varios intervalos de transmitancia para materiales ópticos. Como se puede ver, se requiere

[11] Para información adicional sobre los amplificadores operacionales, véase D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis,* 6a. ed., Cap. 3, Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007.

de cuarzo o sílice fundida para la región UV (longitudes de onda menores que 350 nm) y se puede utilizar en la región visible hasta aproximadamente 3000 nm (3 μm) dentro de la región IR. El vidrio de silicato se utiliza por lo general para la región de 375-2000 nm debido a su bajo costo en comparación con el cuarzo. Las celdas de plástico también se utilizan en la región visible. El material para ventanas más común para los estudios en el IR es el cloruro de sodio cristalino, que es soluble en agua y en algunos otros disolventes.

Las mejores celdas tienen ventanas que son perpendiculares a la dirección del rayo a fin de minimizar las pérdidas por reflexión. La longitud de trayectoria más común en las celdas para llevar a cabo estudios en las regiones UV y visible es de 1 cm; varias marcas comerciales ofrecen celdas acopladas y calibradas. Celdas con longitudes de trayectoria más grandes y más cortas también se pueden adquirir. Algunas celdas típicas para la región UV/visible se muestran en la **figura 25.18**.

Por razones económicas, las celdas cilíndricas se utilizan en algunas ocasiones. Se debe tener particular cuidado al duplicar la posición de dichas celdas con respecto al rayo. De otra manera, ocurren variaciones en la longitud de trayectoria y pérdidas por reflexión en las superficies curveadas, lo que puede provocar errores significativos, como se discutió en la sección 24C.3.

La calidad de los datos espectroscópicos depende de manera crítica de la manera en que se utilizan y mantienen las celdas. Las huellas digitales, la grasa y otros depósitos en las paredes pueden alterar de manera significativa las características de transmisión de una celda. Por lo tanto, es imperativo limpiar profundamente las celdas tanto antes como después de usarlas, y se debe evitar tocar las ventanas después de que se terminó la limpieza. Las celdas acopladas nunca se deben secar por calor en un horno o sobre una flama porque esto puede provocar daños físicos o puede alterar la longitud de trayectoria. Las celdas acopladas deben calibrarse una contra la otra de manera regular con una disolución absorbente.

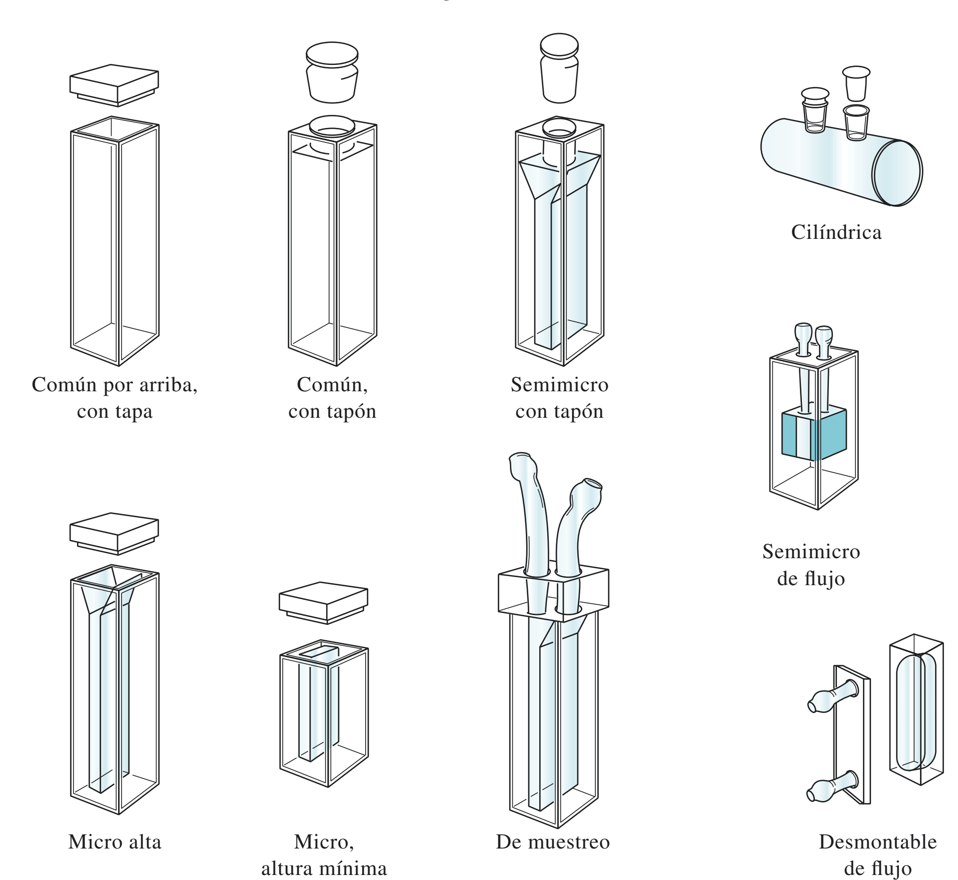


Figura 25.18 Ejemplos típicos de celdas disponibles de manera comercial para la región UV/visible.

25B FOTÓMETROS Y ESPECTROFOTÓMETROS PARA LA REGIÓN ULTRAVIOLETA/VISIBLE

Los componentes ópticos descritos en la figura 25.1 se han combinado de varias maneras para producir dos tipos de instrumentos para las mediciones de absorción. Varios términos comunes se utilizan para describir estos instrumentos completos. Un **espectrómetro** es un instrumento espectroscópico que utiliza un monocromador o policromador en conjunto con un transductor para convertir las intensidades radiantes en señales eléctricas. Los **espectrofotómetros** son espectrómetros que permiten la medición de la relación entre la energía radiante de dos rayos, un requerimiento para medir la absorbancia (recuerde el capítulo 24, ecuación 24.6, en la página 659, que $A = \log P_0/P \approx \log P_{\text{disolvente}}/P_{\text{disolución}}$). Los **fotómetros** utilizan un filtro para seleccionar la longitud de onda en conjunto con un transductor de radiación apropiado. Los espectrofotómetros ofrecen la ventaja considerable de que pueden variar continuamente la longitud de onda empleada, haciendo posible registrar espectros de absorción. Los fotómetros tienen como ventajas su simplicidad, resistencia y bajo costo. Varias docenas de modelos de espectrofotómetros están disponibles de manera comercial. La mayoría de los espectrofotómetros cubre la región UV/visible y en ocasiones la región del infrarrojo cercano, mientras que los fotómetros son más utilizados para la región visible. Los fotómetros tienen un uso bastante considerable como detectores para cromatografía, electroforesis, inmunoensayos o análisis de flujo continuo. Tanto los fotómetros como los espectrofotómetros se pueden obtener en las variedades de un solo haz o doble.

25B.1 Instrumentos de un solo haz

La **figura 25.19** muestra el diseño de un espectrofotómetro sencillo y económico, el Spectronic 20, que está diseñado para la región visible del espectro. Este instrumento apareció en el mercado por primera vez a mediados de la década de 1950, y la versión modificada que se muestra en la figura todavía se fabrica y se vende. Estos instrumentos son los más utilizados a lo largo del mundo, más que cualquier otro modelo de espectrofotómetro de un solo haz.

El Spectronic 20 puede leer la transmitancia o la absorbancia y desplegarla en una **pantalla de cristal líquido** (LCD, por sus siglas en inglés); los instrumentos análogos más antiguos proporcionaban las lecturas de transmitancia en un medidor. El instrumento está equipado con un **oclusor**, que consiste en una veleta que se interpone de manera automática entre el haz o rayo y el detector cada vez que la celda cilíndrica se remueve de su soporte. El dispositivo de control de luz consiste en una apertura en forma de "V" que se mueve dentro y fuera del haz para controlar la cantidad de luz que alcanza la apertura de salida.

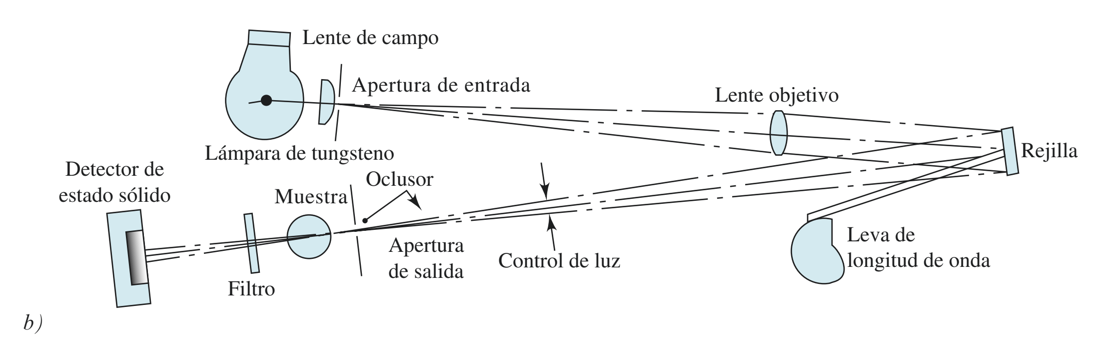
Para obtener una lectura del porcentaje de transmitancia, el indicador digital de lectura de salida se coloca en cero con el compartimento de la muestra vacío de tal manera que el oclusor bloquea el haz, lo que impide que llegue radiación al detector. Este proceso se llama **calibración** o **ajuste a 0% *T***. Una celda que contiene el blanco (comúnmente el disolvente) se inserta entonces en el contenedor de la celda, y el puntero se lleva a la marca de 100% T ajustando la posición de la apertura de control de la luz y, por lo tanto, la cantidad de luz que llega al detector. Este ajuste se denomina **calibración** o **ajuste a 100% *T***. Por último, la muestra se coloca en el compartimento de la celda, y el porcentaje de transmitancia o absorbancia se lee directamente en la pantalla de cristal líquido (LCD).

Los ajustes a 0% T y a 100% T se deben hacer antes de cada medición de transmitancia o absorbancia. Para obtener mediciones de transmitancia reproducibles, la energía de radiación de la fuente debe permanecer constante durante el tiempo en que se hace el ajuste a 100% T y el % T se despliega en la pantalla de resultados.

El intervalo espectral del Spectronic 20 es de 400 a 900 nm. Otras especificaciones incluyen un paso de banda espectral de 20 nm, una exactitud de longitud de onda de ±2.5 nm y una exactitud fotométrica de ±4% T. Una opción permite que el instrumento se conecte en interfaz a una computadora para el almacenamiento y análisis de



a)



b)

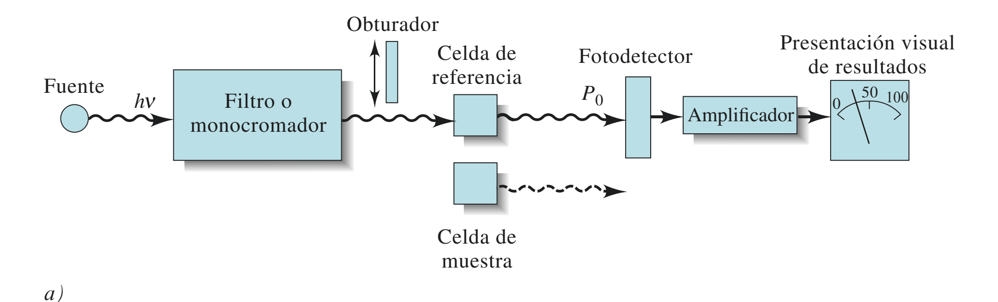
Figrua 25.19 Espectrofotómetro Spectronic 20. Una fotografía se muestra en *a)*, mientras que el diagrama óptico se puede observar en *b)*. La radiación proveniente de una lámpara de tungsteno pasa a través de una apertura de entrada hacia el monocromador. Una rejilla de reflexión difracta la radiación y la banda de la longitud de onda seleccionada pasa a través de la apertura de salida hacia la cámara de la muestra. Un detector de estado sólido convierte la intensidad de luz en una señal eléctrica relacionada que es amplificada y mostrada en un lector digital. El nuevo Spectronic 200 tiene una trayectoria óptica inversa. (Cortesía de Thermo Fisher Scientific, Inc. Madison, WI.)

datos. Una versión más moderna, el Spectronic 200, tiene un paso de banda < 4 nm y puede escanear espectros.

Los instrumentos de un solo haz del tipo recién descrito son muy apropiados para mediciones de absorción cuantitativa a una sola longitud de onda. Con estos instrumentos, la simplicidad de instrumentación, el bajo costo y la facilidad de mantenimiento ofrecen distintas ventajas. Varios fabricantes de instrumentos ofrecen espectrofotómetros de un solo haz en el intervalo desde los mil a varios miles de dólares. Además, los instrumentos multicanal de un solo haz basados en arreglos de detectores están ampliamente disponibles, como se discute en la sección 25B.3.

25B.2 Instrumentos de doble haz

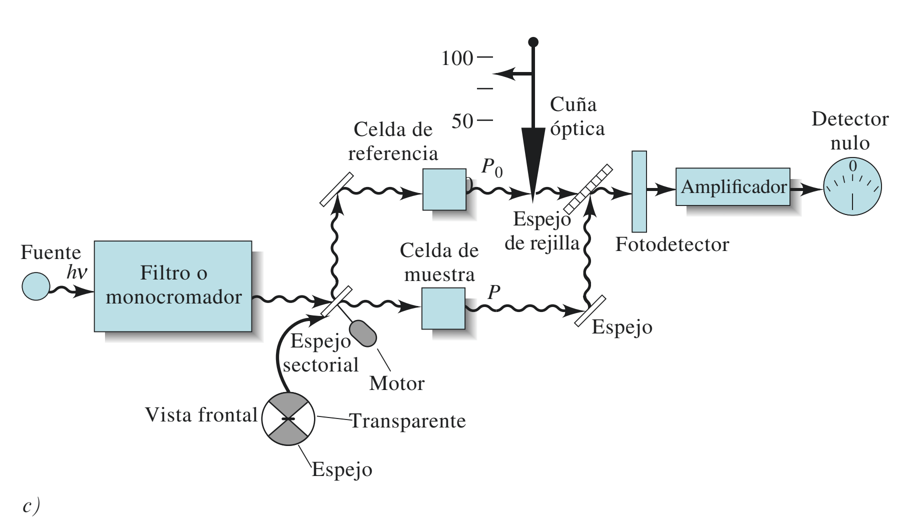
Muchos fotómetros y espectrofotómetros modernos están basados en un diseño de doble haz. La **figura 25.20** muestra dos diseños de doble haz (*b* y *c*) comparados con un sistema



a)

Fotodetector 1
Celda de referencia
Obturador
P_0
Presentación visual de resultados
Fuente
$h\nu$
Filtro o monocromador
Divisor de rayos
Fotodetector 2
Amplificador diferencial
0
50
100
P
Espejo
Celda de muestra

b)



c)

Figura 25.20 Diseños instrumentales para fotómetros y espectrofotómetros que trabajan en la región UV/visible. En *a)* se muestra un instrumento de un solo haz. La radiación del filtro al monocromador pasa a través de la celda de referencia o de la celda de muestra antes de incidir en el fotodetector. En *b)* se incidir en un instrumento de doble haz en el espacio. En este instrumento, la radiación del filtro o del monocromador se divide en dos rayos que pasan de modo simultáneo a través de las celdas de referencia y de muestra antes de incidir en los dos fotodetectores iguales. En el instrumento de doble haz en el tiempo *c)*, el haz se envía de manera alternada a través de las celdas de referencia y de muestra antes de envía un fotodetector individual. Un periodo de únicamente unos cuantos milisegundos separa los haces a medida que pasan a través de las dos celdas.

de un solo haz o rayo (*a*). La **figura 25.20*b*** ilustra un instrumento de doble haz en el espacio en el cual se forman dos haces en un espejo en forma de "V" llamado **divisor de rayos.** Un rayo pasa a través de la disolución de referencia hacia un fotodetector, y el segundo pasa simultáneamente a través de la muestra a un segundo fotodetector igualado. Las dos señales de salida se amplifican y su relación, o el logaritmo de su relación, se obtiene electrónicamente o se calcula y se despliega en el dispositivo de salida.

La **figura 25.20*c*** ilustra el espectrofotómetro de doble haz en el tiempo. En este diseño, los haces se separan en el tiempo por un espejo de sectores rotatorios que dirige el haz completo a través de la celda de referencia y posteriormente a través de la celda de muestra. Los pulsos de radiación se recombinan por acción de otro espejo que transmite el haz de referencia y refleja el haz de muestra al detector. El método de doble haz en el tiempo se prefiere sobre el de doble haz en el espacio debido a la dificultad de igualar los dos detectores.

Los instrumentos de doble haz ofrecen la ventaja de que compensan para todas las fluctuaciones en la radiación de salida de la fuente, a excepción de las más rápidas. También

compensan para variaciones amplias en la intensidad de la fuente con la longitud de onda. Más aún, el diseño de doble haz es útil para el registro continuo de espectros de absorción.

25B.3 Instrumentos multicanal

Los arreglos de fotodiodos y los dispositivos de transferencia de carga, discutidos en la sección 25A.4, son la base de los instrumentos multicanal para absorción de radiación UV/visible. Estos instrumentos suelen tener el diseño de un solo haz ilustrado en la **figura 25.21**. Con los sistemas multicanal, el sistema dispersivo es un espectrógrafo de rejilla colocado después de la celda de muestra o de la celda de referencia. El arreglo de fotodiodos o arreglo CCD se coloca en el plano focal del espectrógrafo. Estos detectores permiten la medición de un espectro entero en menos de 1 s. Se requiere una computadora para obtener los espectros. Con los diseños de un solo haz, la corriente de oscuridad del arreglo se adquiere y se almacena en la memoria de la computadora; posteriormente, el espectro de la fuente se obtiene y se almacena en la memoria después de extraer la corriente de oscuridad. Por último, el espectro de baja calidad de la muestra se obtiene y, después de sustraer la corriente de oscuridad, los valores de la muestra se dividen entre los valores de la fuente a cada longitud de onda para producir el espectro de absorción. Los instrumentos multicanal también pueden configurarse como los espectrofotómetros de doble haz en el tiempo.

El espectrofotómetro mostrado en la figura 25.21 puede ser controlado por la mayoría de las computadoras personales. El instrumento (sin la computadora) puede adquirirse por 10,000 dólares. Varias compañías de instrumentos combinan los sistemas de arreglos de detectores con sondas de fibra óptica para transportar la luz hacia la muestra y desde ella. Estos instrumentos permiten mediciones en locaciones convenientes que están lejos del espectrómetro.

25C ESPECTROFOTÓMETROS INFRARROJOS

Se utilizan dos tipos de espectrómetros en la espectroscopia infrarroja: los de tipo dispersivo y los de transformada de Fourier.

25C.1 Instrumentos infrarrojos dispersivos

Los instrumentos IR más antiguos tenían casi siempre el diseño de doble haz dispersivo. Estos instrumentos eran de la variedad de doble haz en el tiempo mostrada en la figura 25.20*c*, a excepción de que la localización del compartimento de la celda con respecto al monocromador estaba invertida. En la mayoría de los instrumentos UV/visible la celda se localiza entre el monocromador y el detector a fin de evitar la fotodescomposición de la muestra, lo que puede ocurrir cuando las muestras están expuestas a la potencia de la fuente. Note que los instrumentos con arreglos de fotodiodos evitan este problema debido al tiempo de exposición tan corto de la muestra al haz. La radiación infrarroja, en

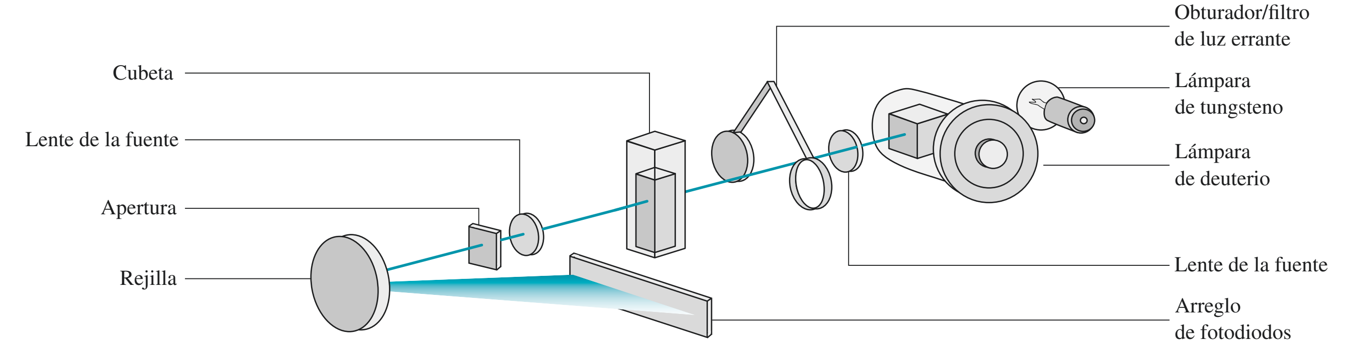


Figura 25.21 Diagrama de un espectrómetro multicanal basado en el espectrógrafo de rejilla con un arreglo de fotodiodo como detector.



Albert Abraham Michelson (1852-1931) fue uno de los más talentosos e inventivos investigadores de todos los tiempos. Se graduó de la Academia Naval de los Estados Unidos y con el tiempo se volvió profesor de física en la Universidad de Chicago. Estudió las propiedades de la luz y llevó a cabo varios experimentos que sentaron las bases de la visión moderna del Universo. Inventó el interferómetro descrito en el artículo 25.7, para determinar los efectos del movimiento de la Tierra con la velocidad de la luz. Por sus múltiples inventos y su aplicación en el estudio de la luz, Michelson ganó el Premio Nobel de Física en 1907. Al momento de su muerte, Michelson y sus colaboradores estaban tratando de medir la velocidad de la luz en un tubo al vacío de una milla de longitud que estaba en Irvine, California.

contraste, no es lo suficientemente energética para provocar la fotodescomposición. También, la mayoría de las muestras es buena emisora de radiación IR. Debido a estos factores, el compartimento de la celda está localizado generalmente entre la fuente y el monocromador en un instrumento IR.

Como se discutió antes en esta sección, los componentes de los instrumentos IR difieren significativamente de los instrumentos para el UV/visible. Por lo tanto, las fuentes IR son sólidos calentados, y los detectores UR responden a calor, en lugar de responder a los fotones. Más aún, los componentes ópticos de los instrumentos IR están construidos de sales pulidas, como el cloruro de sodio o el bromuro de potasio.

25C.2 Instrumentos de transformada de Fourier

Cuando los espectrómetros infrarrojos de la transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) aparecieron por primera vez en el mercado a principios de la década de 1970, eran estorbosos, caros (más de 100,000 dólares) y requerían ajustes mecánicos frecuentes. Por estas razones, su uso estaba limitado a aplicaciones especiales en las que sus características únicas (alta velocidad, alta resolución, alta sensibilidad y excelente precisión y exactitud en la longitud de onda) eran esenciales. Desde la década de 1990, los espectrómetros FTIR han reducido su tamaño y pueden colocarse sobre las mesas de trabajo, además se han vuelto muy confiables y fáciles de mantener. Más aún, los modelos sencillos cuestan ahora lo mismo que los espectrómetros dispersivos. Por lo tanto, los espectrómetros FTIR han reemplazado los instrumentos dispersivos en la mayoría de los laboratorios.

Los instrumentos IR de la transformada de Fourier no tienen elemento dispersante y todas las longitudes de onda se detectan y se miden de manera simultánea. En lugar de un monocromador, se utiliza un interferómetro para producir patrones de interferencia que contienen la información espectral infrarroja. Los mismos tipos de fuente que se utilizan en los instrumentos dispersivos se utilizan en los espectrómetros FTIR. Los transductores son generalmente sulfato de triglicina, un transductor piroeléctrico o telururo de cadmio y mercurio, un transductor fotoconductivo. A fin de obtener energía radiante en función de la longitud de onda, el interferómetro modula la señal de la fuente de tal manera que puede ser decodificada por la técnica matemática de la transformada de Fourier. Esta operación requiere una computadora de alta velocidad para hacer los cálculos necesarios. La teoría de las mediciones de transformada de Fourier se discute en el artículo 25.7.[12]

Los espectrómetros con transformada de Fourier detectan todas las longitudes de onda IR en todo momento. Tienen una potencia recolectora de luz más grande que los instrumentos dispersivos y, por consecuencia, tienen una mejor precisión. Aunque los cálculos de la transformada de Fourier son computacionalmente intensos, se pueden llevar a cabo con facilidad con computadoras personales de alta velocidad y el software apropiado.

La mayoría de los espectrómetros FTIR utilizada en las mesas de trabajo es del tipo de haz sencillo. A fin de colectar el espectro de una muestra, el espectro de fondo se obtiene primero aplicando la transformada de Fourier al interferograma de fondo (disolvente, agua ambiental y dióxido de carbono). Después, se adquiere el espectro de la muestra. Finalmente, se calcula la relación del espectro de un solo haz de la muestra contra la del espectro de fondo y se grafica la absorbancia o transmitancia contra la longitud de onda o el número de onda. Comúnmente los instrumentos que se utilizan purgan el espectrómetro con un gas inerte, o secan aire libre de CO_2 para reducir la absorción de fondo proveniente del vapor de agua y del CO_2.

Las mayores ventajas de los instrumentos FTIR sobre los espectrómetros dispersivos incluyen una mayor velocidad y mejor sensibilidad, mayor potencia de concentración de luz, calibración más exacta de la longitud de onda, diseño mecánico simple y la eliminación virtual de cualquier contribución de la luz errante y la emisión IR. Debido a estas ventajas, casi todos los instrumentos IR nuevos son sistemas FTIR.

[12] Véase también, J. D. Ingle, Jr. y S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1988; D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6a. ed., Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007.

ARTÍCULO 25.7

¿Cómo funciona un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier?

Los espectrómetros infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) utilizan un ingenioso dispositivo conocido como **interferómetro de Michelson**, el cual fue desarrollado hace muchos años por A. A. Michelson para hacer mediciones precisas de las longitudes de onda de la radiación electromagnética y para hacer mediciones de distancia increíblemente exactas. Los principios de interferometría se utilizan en muchas áreas de la ciencia incluidas la química, la física, la astronomía y la metrología, y son aplicables en muchas regiones del espectro electromagnético.

El diagrama de un interferómetro de Michelson se muestra en la **figura 25A.6**. Consiste en una fuente de luz colimada, mostrada a la izquierda del diagrama, un espejo estacionario en la parte superior, un espejo movible a la derecha, un divisor de rayos y un detector. La fuente de luz puede ser una fuente continua como en la espectroscopia FTIR, o puede ser una fuente monocromática como un láser o una lámpara de arco de sodio para otros usos, como por ejemplo la medición de distancias. Los espejos son de vidrio ultraplano pulido con precisión con una cubierta reflectiva depositada como vapor en sus superficies frontales. El espejo móvil por lo general está montado en un soporte lineal muy preciso que permite que se mueva en la dirección del haz de luz mientras permanece perpendicular a él, como se muestra en el diagrama.

La clave para la operación del interferómetro es el *divisor de rayos*, que por lo general es un espejo parcialmente plateado similar a los espejos de "dos vías" que se observan en los comercios o en los cuartos de interrogación de la policía. El divisor de rayos permite que una fracción de la luz que cae en él pase a través del espejo, y otra fracción sea reflejada. El dispositivo trabaja en ambas direcciones, por lo que la luz que cae en cualquiera de los dos lados del divisor de rayos es parcialmente reflejada y parcialmente transmitida.

Por simplicidad, se utilizará la línea azul de un láser de ion argón como fuente de luz. El rayo A de la fuente incide en el divisor de rayos, que está inclinado a 45° con respecto al rayo de entrada. El divisor de rayo está recubierto en el lado derecho, por lo que el rayo A entra en el vidrio y es parcialmente reflejado de la parte trasera de la cubierta. Sale del divisor de rayo como rayo A' y se mueve hacia el espejo

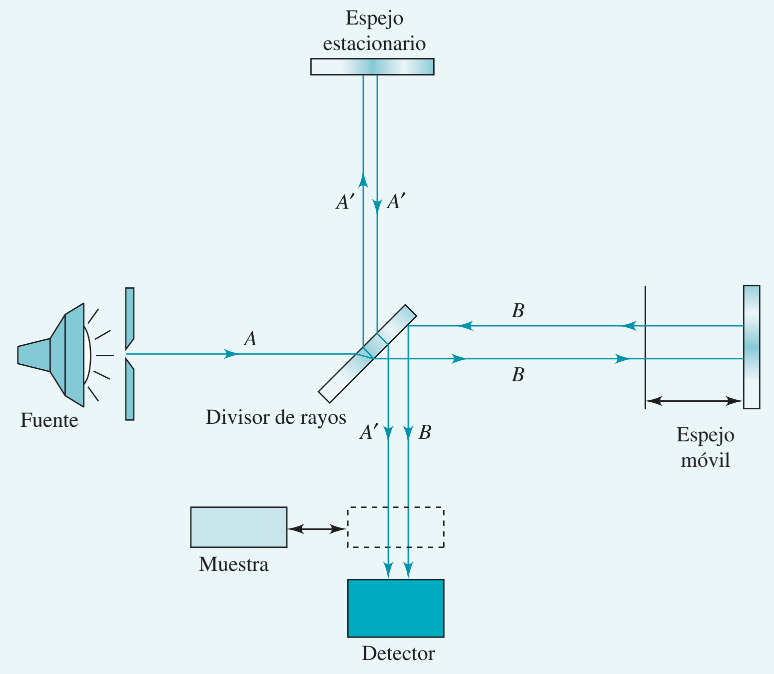


Figura 25A.6 Diagrama de un interferómetro de Michelson. Un rayo desde la fuente de luz a la izquierda es dividido en dos rayos por el divisor de rayos. Los dos rayos viajan por trayectorias distintas y convergen en el detector. Los dos rayos A' y B convergen en la misma región del espacio y forman un patrón de interferencia. A medida que el espejo móvil a la derecha se mueve, el patrón de interferencia se desplaza a través del detector y modula la señal óptica. El interferograma de referencia resultante se registra y se utiliza como una medida de la energía del rayo incidente a todas las longitudes de onda. Una muestra absorbente se inserta en el rayo y se registra el interferograma de la muestra. Los dos interferogramas se utilizan entonces para calcular el espectro de absorción de la muestra.

(continúa)

estacionario donde es reflejado de regreso hacia el divisor de de rayos o haces. Una parte del rayo es transmitida después a través del divisor de rayos hacia el detector. Aunque el rayo pierde algo de intensidad con cada interacción del espejo estacionario y del divisor de rayos, el efecto neto es que una fracción (rayo A') del rayo A incidente termina en el detector.

En esta primera interacción con el divisor de rayos, la fracción del rayo A que es transmitida emerge a la derecha hacia el espejo móvil como rayo B. Después es reflejada de regreso a la izquierda hacia el divisor de rayos donde es reflejada hacia el detector. Con un alineamiento cuidadoso, tanto el rayo A' y el rayo B (mostrados de manera separada en el diagrama para aumentar la claridad), son colineales e inciden en el detector en el mismo punto.

El propósito general de la óptica del interferómetro es dividir el rayo incidente en dos rayos que se mueven a través del espacio a lo largo de trayectorias separadas y después se recombinan en el detector. Es en esta región donde los dos rayos, o frentes de onda, interactúan para formar un **patrón de interferencia**. El origen del patrón de interferencia se ilustra en la **figura 25A.7**, la cual es una representación bidimensional de la interacción de los dos frentes de onda esféricos. El rayo A' y el rayo B convergen e interactúan como dos fuentes puntuales de luz representadas en la porción superior de la figura. Cuando los dos rayos interfieren, forman un patrón similar al que se muestra. En las regiones donde las ondas interfieren de manera constructiva aparecen bandas brillantes, y donde ocurre interferencia destructiva aparecen bandas oscuras. Las bandas claras y oscuras alternadas se llaman **franjas de interferencia**. Estas franjas aparecen en el detector como la imagen de salida mostrada en la parte baja de la figura. En las versiones más tempranas del interferómetro de Michelson,

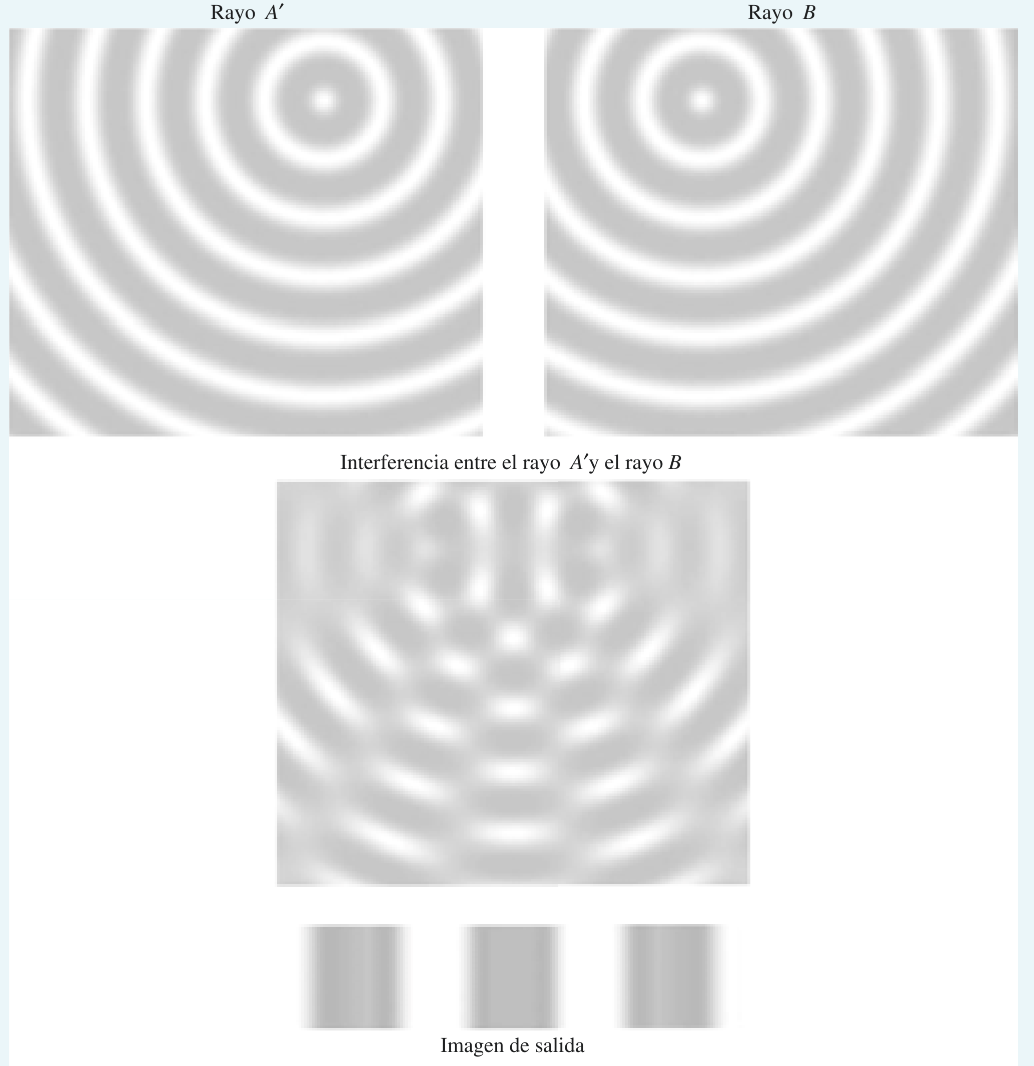


Figura 25A.7 Representación bidimensional de la interferencia de dos frentes de onda monocromáticos de la misma frecuencia. El rayo A' y el rayo B en la parte de arriba forman el patrón de interferencia en el medio e interfieren los dos frentes de onda constructivo y destructivo. La imagen mostrada en la parte baja aparecería en la salida de un interferómetro de Michelson perpendicular al plano del patrón de interferencia bidimensional.

el detector era el ojo humano ayudado por un telescopio. Las franjas se pueden contar y medir a través del telescopio.

Cuando el espejo móvil se mueve a la izquierda a velocidad constante, el patrón de interferencia se barre de modo gradual más allá del detector a medida que la trayectoria que recorre el rayo B se acorta gradualmente. La forma del patrón de interferencia permanece igual, pero las posiciones de la interferencia constructiva y destructiva se desplazan a medida que la diferencia de trayectorias cambia. Por ejemplo, si la longitud de onda de la fuente láser es λ, a medida que se mueve el espejo una distancia de $\lambda/4$, la diferencia de trayectoria entre los dos rayos cambia por $\lambda/2$, y donde se tenía antes interferencia constructiva, se tiene ahora interferencia destructiva. Si se mueve el espejo otra vez una distancia de $\lambda/4$, la diferencia de trayectoria cambia de nuevo por $\lambda/2$, y de nuevo se regresa a una interferencia constructiva. A medida que el espejo se mueve, los dos frentes de onda se desplazan en el espacio en relación uno a otro, y franjas de luz y franjas oscuras alternadas pasan a través del detector, como se muestra en la figura 25A.8*a*. En el detector, se encuentra un perfil de intensidad sinusoidal, que se muestra en la figura 25A.8*b*. Este perfil se denomina **interferograma**. El siguiente efecto del movimiento uniforme constante del espejo es que la intensidad de luz en la salida del interferómetro se **modula**, o varía de forma sistemática, en una manera precisamente controlada como se muestra en la figura. En la práctica, resulta que no es tan fácil mover el espejo del interferómetro a una velocidad constante precisamente controlada. Hay una manera mejor y más precisa de monitorear el movimiento del espejo utilizando un segundo interferómetro paralelo.[13] En este ejemplo, se va a suponer que se puede medir o monitorear el progreso del espejo y compensar para el movimiento no uniforme de manera computacional.

Se ha establecido que el interferómetro de Michelson con una fuente de luz monocromática produce una señal que varía

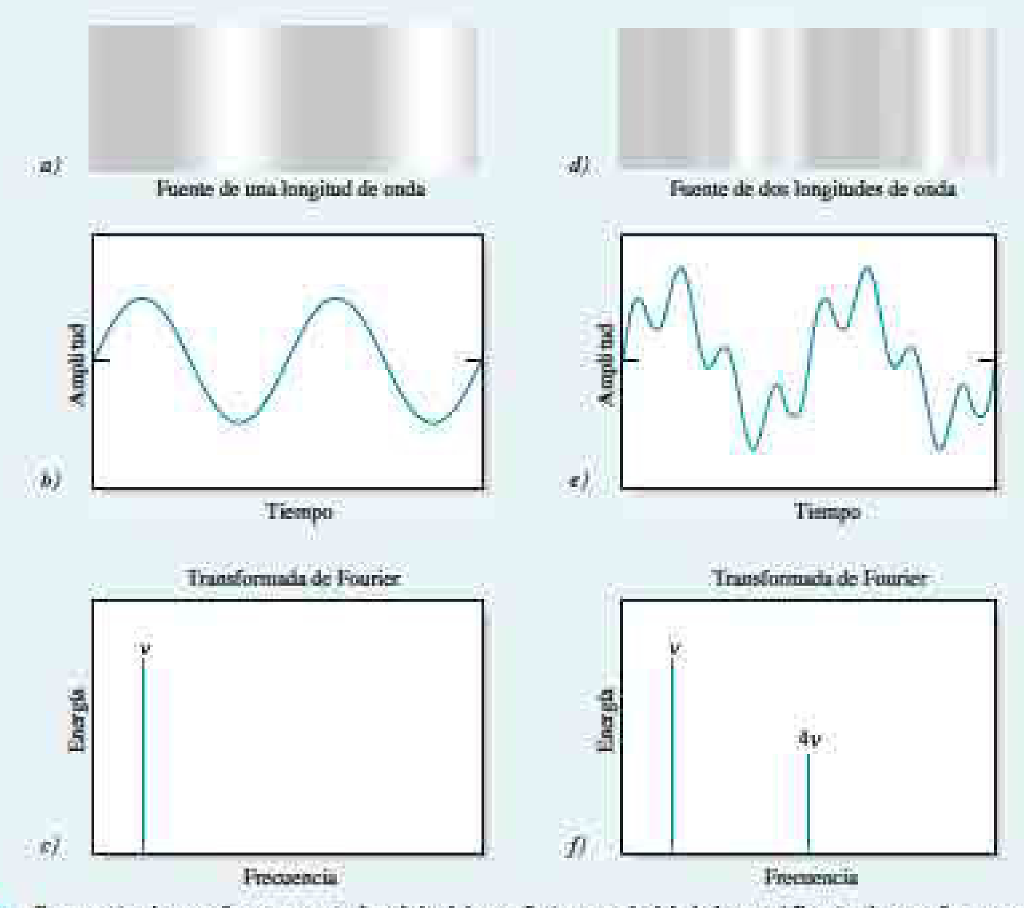


Figura 25A.8 Formación de interferogramas en la salida del interferómetro de Michelson. *a)* Patrón de interferencia en la salida del interferómetro como resultado de una fuente monocromática. *b)* Señal con variación sinusoidal producida en el detector por el patrón en *a)*. *c)* Espectro de frecuencia de la fuente de luz monocromática como resultado de la transformada de Fourier de la señal en *b)*. *d)* Patrón de interferencia en la salida del interferómetro como resultado de una fuente de dos colores. *e)* Señal compleja producida por el patrón de interferencia de *d)* a medida que cae en el detector. *f)* Espectro de frecuencia de la fuente de dos colores.

(continúa)

[13] D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6a. ed., caps. 5 y 16, p. 440, Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007.

de manera sinusoidal en el detector cuando se mueve el espejo a velocidad constante. Ahora, se debe investigar lo que sucede cuando la señal es registrada. Aunque las características de los interferómetros Michelson se conocen bien desde hace más de un siglo y los aparatos matemáticos para tratar con los datos han sido utilizados por más de dos siglos, el dispositivo no se utilizó de manera rutinaria en espectroscopia hasta que ocurrieron dos desarrollos. Primero, tuvieron que estar disponibles las computadoras económicas de alta velocidad. Segundo, los métodos computacionales apropiados tenían que ser inventados a fin de manejar el inmenso número de cálculos más bien rutinarios que se deben aplicar a los datos brutos que se adquieren en los experimentos interferométricos. De manera breve, los principios de la síntesis y el análisis de Fourier pueden indicarnos que cualquier forma de onda puede ser representada como una serie de ondas de formas sinusoidales y, de manera correspondiente, una combinación de ondas con forma sinusoidal se puede descomponer en una serie de sinusoides de frecuencia conocida. Se puede aplicar esta idea a la señal sinusoidal detectada en la salida del interferómetro de Michelson mostrado en la figura 25A.8*b*.

Si se somete la señal en la figura a un análisis de Fourier a través de un algoritmo computacional llamado transformada rápida de Fourier (TRF), se obtiene el espectro de frecuencia ilustrado en la **figura 25A.8*c***. Note que la forma de onda original en la figura 25A.8*b* es una señal dependiente del tiempo; la salida resultante del TRF es una señal dependiente de frecuencia. En otras palabras, el TRF toma señales de amplitud en el **dominio de tiempo** y las convierte en energía en el **dominio de frecuencia**. Dado que la salida del interferómetro es una onda sinusoidal de una sola frecuencia, el espectro de frecuencia muestra un solo pico de frecuencia v, la frecuencia de la onda sinusoidal original. Esta frecuencia es proporcional a la frecuencia óptica emitida por la fuente láser, pero de valor mucho más bajo de tal manera que puede ser medida y manipulada electrónicamente. Ahora se modifica el interferómetro de tal manera que se puede obtener una segunda onda sinusoidal en la salida. Una manera de hacer esto es simplemente añadiendo una segunda longitud de onda a nuestra fuente de luz. De forma experimental, un segundo láser u otra fuente de luz monocromática a la entrada del interferómetro puede producir un rayo que contenga justo dos longitudes de onda.

Por ejemplo, se puede suponer que la segunda longitud de onda es un cuarto de la primera de tal manera que la segunda frecuencia es igual a $4v$. Se puede suponer también que su intensidad es de la mitad de la intensidad de la fuente original. Como resultado, la señal que aparece en la salida del interferómetro exhibe un patrón de cierta manera más complejo que en el ejemplo donde se emplea una sola longitud de onda, como se muestra en la **figura 25A.8*d***. La gráfica de la señal del detector es la suma de las dos ondas sinusoidales, como se muestra en la **figura 25A.8*e***. Se aplica con posterioridad la TRF a la señal del complejo sinusoidal para producir el espectro de frecuencia de la **figura 25A.8*f***. El espectro revela únicamente dos frecuencias en v y $4v$, y las magnitudes relativas de los dos picos afilados de frecuencia son proporcionales a las amplitudes de las dos ondas sinusoidales que componen la señal original. Las dos frecuencias corresponden a las dos longitudes de onda en la fuente de luz del interferómetro, y la TRF ha revelado las intensidades de la fuente a esas dos longitudes de onda.

Para ilustrar cómo se utiliza el interferómetro de Michelson en experimentos prácticos, se coloca una fuente de luz infrarroja continua (véase la figura 25A.9*a*) que contiene un gran número de longitudes de onda en la entrada del interferómetro. A medida que el espejo se mueve a lo largo de su trayectoria, todas las longitudes de onda se modulan de manera simultánea, produciendo el interferograma tan interesante mostrado en la **figura 25A.9*b***. Este interferograma contiene toda la información que se requiere en un experimento espectroscópico con respecto a la intensidad de la fuente de luz a todas las longitudes de onda que la componen.

Como se sugirió en la sección previa, hay ciertas ventajas en adquirir información de intensidad de esta manera en vez de utilizar un espectrómetro de barrido.[14] Primero, está la

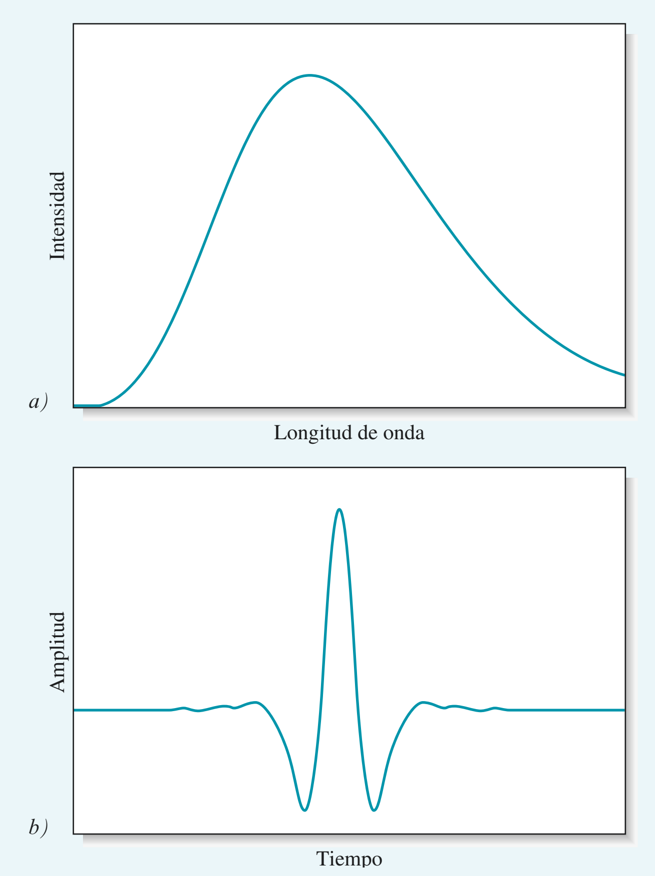


Figura 25A.9 *a)* Espectro de una fuente de luz continua. *b)* Interferograma de la fuente de luz en *a)* producido en la salida del interferómetro de Michelson.

[14] Véase J. D. Ingle, Jr. y S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1988, pp. 425-426.

ventaja de velocidad. El espejo se puede mover en cuestión de segundos, y una computadora acoplada al detector puede recolectar todos los datos necesarios durante el curso del barrido por parte del espejo. En solo unos cuantos segundos más, la computadora puede llevar a cabo la TRF y producir el espectro de frecuencia que contiene toda la información sobre la intensidad. Posteriormente se encuentra la **ventaja de Fellgett**, la cual sugiere que los interferómetros de Michelson son capaces de producir relaciones señal-ruido mucho más grandes y en menos tiempo que los espectrómetros dispersivos equivalentes. Finalmente, se tiene el rendimiento, o **ventaja de Jacquinot**, que permite que pase de 10 a 200 veces más radiación a través de la muestra en comparación con los espectrómetros dispersivos estándar. Estas ventajas se compensan de modo parcial por la baja sensibilidad de los detectores que se utilizan en los espectrómetros FTIR. En estas circunstancias, la velocidad del proceso de medición y la simplicidad y confiabilidad de los espectrómetros FTIR se vuelven las consideraciones primarias. En el capítulo 26 se amplía la información al respecto.

Hasta este punto en la discusión sobre el espectrómetro FTIR, se ha mostrado que el interferómetro de Michelson puede proporcionar información de intensidad para una fuente de luz en función de la longitud de onda. Para obtener el espectro IR de una muestra, se debe obtener primero el interferograma de referencia de la fuente sin muestra en la trayectoria de la luz, como se muestra en la figura 25A.6. Posteriormente, la muestra se coloca en la trayectoria como se indica con la flecha y la caja punteada en la figura y, de nuevo, se escanea el espejo y se adquiere un segundo interferograma. En la espectrometría FTIR, la muestra absorbe radiación infrarroja, la cual atenúa los rayos en el interferómetro. La diferencia entre el segundo interferograma (muestra) y el interferograma de referencia se calcula después. Dado que el interferograma de diferencia depende únicamente de la absorción de radiación por la muestra, la TRF se lleva a cabo en los datos resultantes, lo que produce el espectro IR de la muestra. Se discute un ejemplo específico de este proceso en el capítulo 26. Finalmente, se debe notar que el TRF se puede conseguir utilizando la computadora personal más básica equipada con el software adecuado. Muchos paquetes de software, como Mathcad, Mathematica, Matlab, e incluso el Paquete de Análisis de Datos de Microsoft® Excel, tienen funciones de análisis de Fourier incluidas. Estas herramientas son muy utilizadas en la ciencia y en la ingeniería para un amplio intervalo de tareas de procesamiento de señales.[15]



Utilice un buscador para encontrar compañías que fabriquen monocromadores. Navegue por los diferentes sitios web de estas compañías y encuentre un monocromador UV/visible con un diseño de Czerny-Turner que tenga una resolución mejor a 0.1 nm. Haga una lista de otras especificaciones importantes de los monocromadores y describa qué significan y cómo afectan la calidad de las mediciones espectroscópicas analíticas. A partir de las especificaciones y, si están disponibles, de los precios, determine los factores que tienen el efecto más significativo en el costo de los monocromadores.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

25.1 Describa las diferencias entre los siguientes pares de términos y enliste las ventajas particulares que posee uno sobre el otro:
- *a) Fotodiodos de estado sólido y fototubos como detectores para radiación electromagnética.
- *b)* Fototubos y tubos fotomultiplicadores.
- *c) Filtros y monocromadores como selectores de longitudes de onda.
- *d)* Espectrofotómetros convencionales y de arreglos de diodos.

25.2 Defina el término *ancho de banda efectivo de un monocromador.*

***25.3** ¿Por qué requieren diferentes anchos de rendija del monocromador los análisis cuantitativos y los análisis cualitativos?

25.4 ¿Por qué no son aptos los tubos fotomultiplicadores para la detección de radiación infrarroja?

***25.5** ¿Por qué se introduce yodo en algunas ocasiones a las lámparas de tungsteno?

25.6 Describa las diferencias entre los siguientes pares de términos y haga una lista de las ventajas particulares que posee uno sobre el otro:
- *a) Espectrofotómetros y fotómetros.
- *b)* Espectrógrafos y policromadores.
- *c) Monocromadores y policromadores.
- *d)* Instrumentos de haz sencillo y de doble haz para mediciones de absorbancia.

25.7 La ley de desplazamiento de Wien indica que la longitud de onda máxima en micrómetros para la radiación de cuerpo negro es:

[15] Véase también D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6a. ed., Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007, pp. 98-103.

$$\lambda_{máx}T = 2.90 \times 10^3$$

donde T es la temperatura en kelvins. Calcule la longitud de onda máxima para un cuerpo negro que ha sido calentado a: *a) 4000 K, b) 3000 K, *c) 2000 K y d) 1000 K.

25.8 La ley de Stefan indica que la energía total emitida por un cuerpo negro por unidad de tiempo y por unidad de área es:

$$E_t = \alpha T^4$$

donde α es 5.69×10^{-8} W/m^{2}K^4. Calcule la energía total de salida en W/m^2 para los cuerpos negros descritos en el problema 25.7.

***25.9** Las relaciones descritas en los problemas 25.7 y 25.8 pueden ayudar a resolver lo siguiente:

a) Calcule la longitud de onda máxima de emisión de un foco con filamento de tungsteno operado a 2870 K y a 3000 K.

b) Calcule la energía total de salida del foco en W/cm^2.

25.10 ¿Cuál es el requerimiento mínimo que se necesita para obtener resultados reproducibles en un espectrofotómetro de un solo haz?

***25.11** ¿Cuál es el propósito de *a)* el ajuste a 0% T y *b)* el ajuste a 100% T de un espectrofotómetro?

25.12 ¿Qué variables experimentales deben ser controladas para asegurar datos reproducibles de absorbancia?

***25.13** ¿Cuáles son las mayores ventajas de los instrumentos IR de transformada de Fourier sobre los instrumentos IR dispersivos?

25.14 Un fotómetro con una respuesta lineal a radiación arrojó una lectura de 625 mV con un blanco en la trayectoria de luz y 149 mV cuando el blanco fue reemplazado por una disolución absorbente. Calcule:

*a) El porcentaje de transmitancia y absorbancia de la disolución absorbente.

b) El porcentaje de transmitancia esperado si la concentración del absorbente es un medio de la disolución original.

*c) El porcentaje de transmitancia que se espera si la trayectoria de la luz a través de la disolución original se duplica.

25.15 Un fotómetro portátil con una respuesta lineal a la radiación registró una fotocorriente de 75.9 μA con una disolución del blanco en la trayectoria de la luz. Al reemplazar el blanco con una disolución absorbente se produjo una respuesta de 23.5 mA. Calcule:

a) El porcentaje de transmitancia de la disolución de la muestra.

*b) La absorbancia de la disolución muestra.

c) La transmitancia que se espera para una disolución en que la concentración del absorbente es un tercio de la disolución de la muestra original.

*d) La transmitancia que se espera para una disolución que tiene el doble de concentración de la disolución de la muestra.

25.16 ¿Por qué una lámpara de deuterio produce un continuo, en lugar de un espectro lineal en el ultravioleta?

***25.17** ¿Cuáles son las diferencias entre un detector de fotones y un detector térmico?

25.18 Describa la diferencia en el diseño básico entre un espectrómetro para mediciones de absorción y uno para estudios de emisión.

***25.19** Describa cómo difieren un fotómetro de absorción y un fotómetro de fluorescencia uno del otro.

25.20 ¿Qué datos se necesitan para describir las características de desempeño de un filtro de interferencia?

25.21 Defina:

*a) transductor.

b) corriente de oscuridad.

*c) semiconductor tipo *n*.

d) portador mayoritario.

*e) capa de transición.

f) radiación dispersa (en un monocromador).

25.22 Un filtro de interferencia se va a construir para aislar la banda de absorción del CS_2 a 4.54 μm.

a) Si la determinación se basara en interferencias de primer orden, ¿cuán gruesa debe ser la capa dieléctrica (índice de refracción 1.34)?

b) ¿Qué otras longitudes de onda serán transmitidas?

25.23 Los siguientes datos se tomaron de un espectrofotómetro de arreglo de diodos en un experimento para medir el espectro del complejo Co(II)-EDTA. La columna marcada como $P_{disolución}$ es la señal relativa obtenida con una disolución de muestra en la celda después de restar la señal de oscuridad. La columna marcada como $P_{disolvente}$ es la señal de referencia obtenida únicamente con el disolvente en la celda después de restar la señal de oscuridad. Encuentre la transmitancia a cada longitud de onda y la absorbancia a cada longitud de onda. Grafique el espectro del compuesto.

Longitud de onda, nm	$P_{disolvente}$	$P_{disolución}$
350	0.002689	0.002560
375	0.006326	0.005995
400	0.016975	0.015143
425	0.035517	0.031648
450	0.062425	0.024978
475	0.095374	0.019073
500	0.140567	0.023275
525	0.188984	0.037448
550	0.263103	0.088537
575	0.318361	0.200872
600	0.394600	0.278072
625	0.477018	0.363525
650	0.564295	0.468281
675	0.655066	0.611062
700	0.739180	0.704126
725	0.813694	0.777466
750	0.885979	0.863224
775	0.945083	0.921446
800	1.000000	0.977237

25.24 Desafío: Horlick describió los principios matemáticos de la transformada de Fourier, los interpretó gráficamente y describió cómo pueden ser utilizados en la espectroscopia analítica.[16] Lea el artículo y conteste las siguientes preguntas.

a) Defina *dominio de tiempo* y *dominio de frecuencia*.

b) Escriba las ecuaciones para la integral de Fourier y su transformada y defina cada uno de los términos en las ecuaciones.

c) El artículo muestra las señales de dominio de tiempo para una onda coseno de 32 ciclos, una onda coseno de 21 ciclos y una onda coseno de 10 ciclos, así como para las transformadas de Fourier de estas señales. ¿Cómo cambia la forma de la señal del dominio de frecuencia a medida que cambia el número de ciclos en la forma de onda original?

d) El autor describe el fenómeno de *amortiguación*. ¿Qué efecto tiene la amortiguación en las ondas coseno originales? ¿Qué efecto tiene en las transformadas de Fourier resultantes?

e) ¿Qué es una función de resolución?

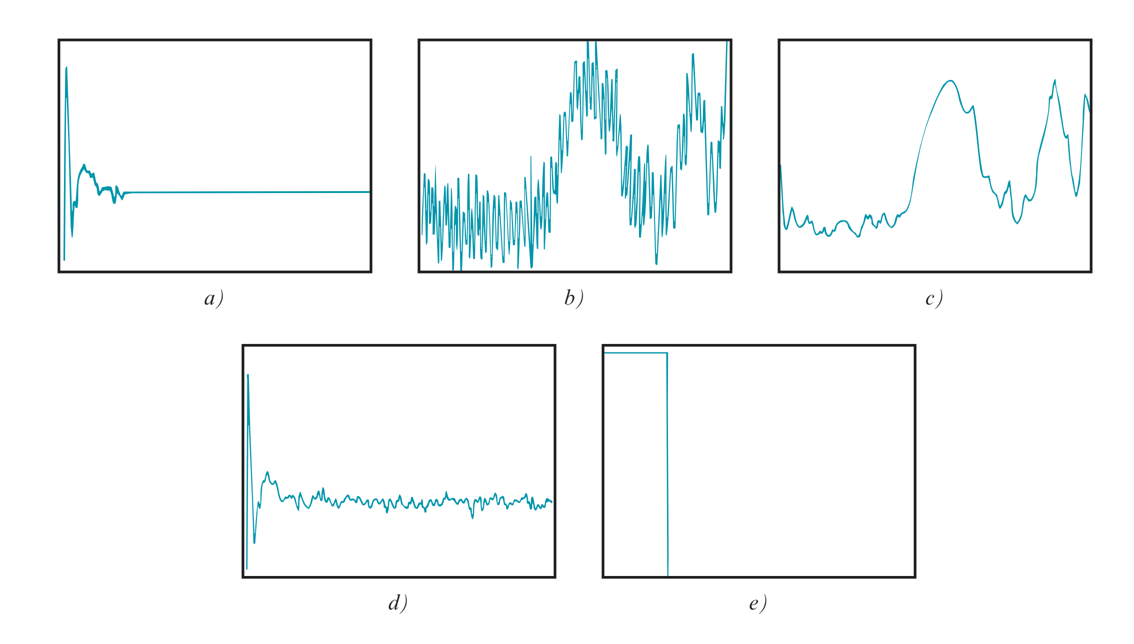
f) ¿Qué es el proceso de convolución?

g) Discuta cómo es que la elección de la función de resolución puede afectar la apariencia de un espectro.

h) La convolución puede ser utilizada para disminuir la cantidad de ruido en un espectro ruidoso. Considere las siguientes gráficas de señales dominio-tiempo y dominio-frecuencia. Nombre los ejes en las cinco gráficas. Por ejemplo, *b)* debería estar nombrado como amplitud versus tiempo. Caracterice cada gráfica como señal de dominio-tiempo o de dominio-frecuencia.

i) Describa las relaciones matemáticas entre las gráficas. Por ejemplo, ¿cómo podría llegar a *a)* desde *d)* y *e)*?

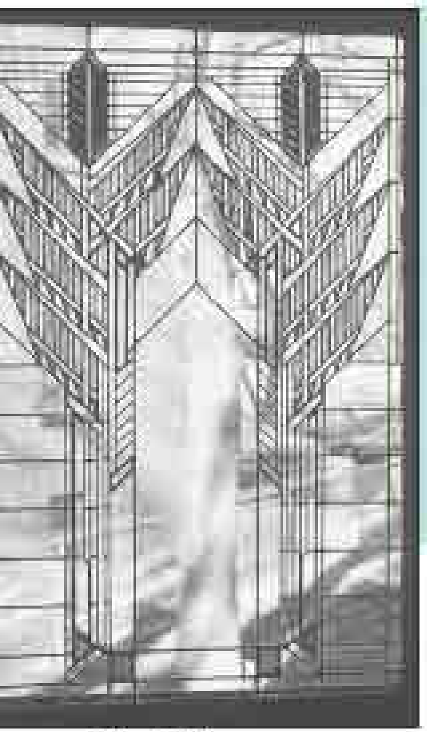
j) Discuta la importancia práctica de ser capaz de reducir el ruido en las señales espectroscópicas.



[16]G. Horlick, *Anal. Chem.,* **1971**, *43*(8), 61A-66A, DOI: 10.1021/ac60303a029.



CAPÍTULO 26 Espectrometría de absorción molecular



© Thomas A. Heinz

La fabricación de vidrio es una de las tecnologías más antiguas: data desde el periodo Neolítico, hace aproximadamente 10,000 años. El vidrio ordinario es transparente porque los electrones de valencia en la estructura del silicato no reciben la suficiente energía por parte de la luz visible para ser excitados desde sus estados basales en la banda de valencia de la estructura del silicato hacia la banda de conducción. Comenzando con los egipcios en el segundo milenio antes de nuestra era, los fabricantes de vidrio aprendieron a agregar varios compuestos a los vidrios a fin de producir vidrios de color. Estos materiales aditivos contienen con frecuencia metales de transición que proporcionan niveles de energía accesibles para que ocurra la absorción de luz y que el vidrio resultante sea de color. El vidrio de color se utiliza ampliamente en el arte y arquitectura como, por ejemplo, en el vitral que aquí se muestra. La espectroscopia óptica se utiliza para caracterizar vidrios de color al registrar su espectro de absorción. Esta información se utiliza en distintos campos. Por ejemplo, en historia del arte se utilizan los espectros de absorción para caracterizar, identificar y rastrear el origen y desarrollo de piezas de arte; en arqueología, los espectros se utilizan para explorar los orígenes de la humanidad y, en ciencias forenses, para correlacionar evidencias en investigaciones criminales.

La absorción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja es utilizada en gran medida para identificar y determinar muchas especies químicas inorgánicas, orgánicas y bioquímicas.[1] La espectroscopia de absorción molecular en las regiones ultravioleta y visible del espectro se utiliza en su mayor parte para el análisis cuantitativo y posiblemente es aplicada de manera más extensa en los laboratorios químicos y clínicos que cualquier otra técnica. La espectroscopia de absorción infrarroja es una herramienta muy poderosa para determinar la identidad y estructura de compuestos orgánicos e inorgánicos. Además, en la actualidad desempeña una función muy importante en el análisis cuantitativo, en particular, en el área de contaminación ambiental.

26A ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN MOLECULAR ULTRAVIOLETA Y VISIBLE

Varios tipos de especies químicas moleculares absorben radiación ultravioleta y visible. La absorción molecular por parte de estas especies químicas puede utilizarse para los análisis cuantitativos y cualitativos. La absorción de luz uv-visible también se usa para

[1]Para un tratamiento más detallado sobre la espectroscopia de absorción, véase E. J. Meehan, en *Treatise on Analytical Chemistry*, 2a. ed., P. J. Elving, E. J. Meehan e I. M. Kolthoff, eds., parte I, vol. 7, cap. 2, Nueva York: Wiley, 1981; C. Burgess y A. Knowles, eds., *Techniques in Visible and Ultraviolet Spectrometry*, vol. 1, Nueva York: Chapman and Hall, 1981; J. D. Ingle, Jr. y S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, caps. 12–14, Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1988; D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6a. ed., caps. 13, 14, 16, 17, Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007.

monitorear las valoraciones y para estudiar la composición de iones complejos. El uso de la espectrometría de absorción para seguir las cinéticas de las reacciones químicas para propósitos cuantitativos se describe en el capítulo 30.

26A.1 Especies químicas absorbentes

Como mencionamos en la sección 24C.2, la absorción de la radiación ultravioleta y visible por parte de las moléculas ocurre en una o más bandas de absorción electrónica, cada una de las cuales está compuesta por varias líneas discretas estrechamente agrupadas. Cada una de las líneas se origina a partir de la transición de un electrón de su estado basal hacia uno de los varios estados de energía vibracional y rotacional asociados con cada estado de energía electrónica excitado. Debido a que existen varios estados vibracionales y rotacionales y a que sus energías difieren ligeramente, el número de líneas contenidas en la banda típica es muy grande, y la separación entre una y otra es muy pequeña.

> Una banda consta de un gran número de espacios de vibración y líneas de rotación estrechamente agrupados. Las energías asociadas con estas líneas difieren muy poco entre sí.

Como revisamos antes en la figura 24.14*a*, la absorción en el espectro visible para 1,2,3,4-tetrazina en forma de vapor muestra la estructura fina que es producto de los numerosos niveles rotacionales y vibracionales asociados con los estados excitados de energía de esta molécula aromática. En el estado gaseoso, las moléculas individuales de tetrazina se encuentran suficientemente separadas una de otra para vibrar y rotar libremente y, como resultado del gran número de estados de energía rotacionales y vibracionales, aparecen varias líneas individuales de absorción. Sin embargo, en forma de líquido puro o en disolución, las moléculas de tetrazina tienen poca libertad para rotar y, como consecuencia, desaparecen las líneas que son producto de la diferencia en los niveles de energía rotacional. Además, cuando las moléculas del disolvente rodean las de la tetrazina, la energía de los diferentes niveles vibracionales se modifica de una manera no uniforme y la energía de un estado dado en una muestra de moléculas de soluto aparece como un único punto máximo ensanchado. Este efecto es aun más pronunciado en los disolventes polares, como el agua, que en los medios de hidrocarburos no polares. Este efecto del disolvente se ilustra en las figuras 24.14*b* y 24.14*c*.

Absorción por los compuestos orgánicos

La absorción de la radiación por parte de las moléculas orgánicas en la región de las longitudes de onda de entre 180 y 780 nm es el resultado de las interacciones entre los fotones y electrones que participan directamente en la formación de enlaces (y, por lo tanto, están asociadas con más de un átomo) o que están localizados alrededor de átomos como el oxígeno, azufre, nitrógeno y halógenos.

La longitud de onda de absorción de una molécula orgánica depende de qué tan fuerte estén enlazados sus electrones. Los electrones compartidos en los enlaces sencillos carbono-carbono o carbono-hidrógeno están unidos de manera tan fuerte que su excitación requiere energías correspondientes a longitudes de onda en el vacío en la región de luz ultravioleta menores que 180 nm. Los espectros de los enlaces sencillos no han sido lo suficientemente explotados para propósitos analíticos debido a las dificultades experimentales al trabajar en esta región del espectro. Estas dificultades surgen debido a que tanto el cuarzo como los componentes de la atmósfera absorben radiación en esta región, lo cual requiere el uso de espectrofotómetros de vacío con óptica de fluoruro de litio.

Los electrones en enlaces dobles y triples de moléculas orgánicas no están unidos tan fuertemente y, por ende, son más fáciles de excitar por la radiación electromagnética. Por lo tanto, las especies químicas con enlaces insaturados por lo general presentan bandas de absorción útiles. Los grupos funcionales orgánicos insaturados que absorben radiación en las regiones ultravioleta y visible se conocen como **cromóforos**. La **tabla 26.1** enlista algunos cromóforos comunes y algunas longitudes de onda aproximadas en las cuales absorben radiación. Los datos de la longitud de onda e intensidad del pico o punto máximo son tan solo guías, puesto que son influidas por efectos del disolvente y por detalles estructurales

> Los **cromóforos** son grupos orgánicos funcionales que absorben radiación en la región ultravioleta y visible.

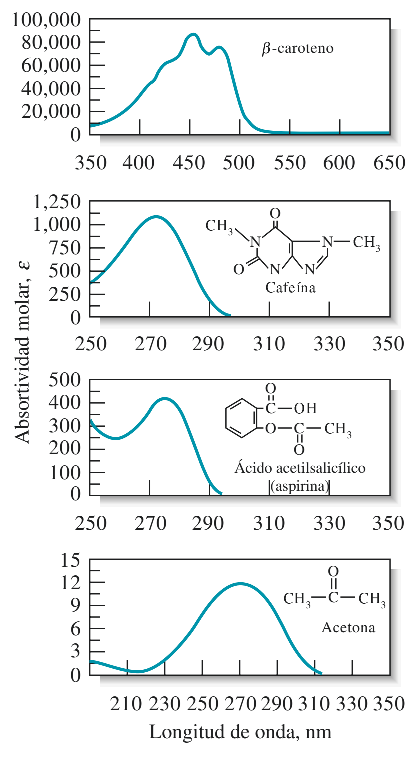


Figura 26.1 Espectro de absorción para algunos compuestos orgánicos típicos.

TABLA 26.1

Características de absorción de algunos cromóforos orgánicos comunes

Cromóforo	Ejemplo	Disolvente	$\lambda_{máx}$, nm	$\varepsilon_{máx}$
Alqueno	$C_6H_{13}CH{=}CH_2$	*n*-Heptano	177	13,000
Alqueno conjugado	$CH_2{=}CHCH{=}CH_2$	*n*-Heptano	217	21,000
Alquino	$C_5H_{11}C{\equiv}C{-}CH_3$	*n*-Heptano	178	10,000
			196	2,000
			225	160
Carbonilo	$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$	*n*-Hexano	186	1,000
			280	16
	$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H$	*n*-Hexano	180	Grande
			293	12
Carboxilo	$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$	Etanol	204	41
Amido	$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH_2$	Agua	214	60
Azo	$CH_3N{=}NCH_3$	Etanol	339	5
Nitro	CH_3NO_2	Isoctano	280	22
Nitroso	C_4H_9NO	Éter etílico	300	100
			665	20
Nitrato	$C_2H_5ONO_2$	Dioxano	270	12
Aromático	Benceno	*n*-Hexano	204	7,900
			256	200

de la molécula. Además, la conjugación entre dos o más cromóforos tiende a causar desplazamientos hacia las longitudes de onda mayores en los máximos de absorción. Por último, a menudo es difícil determinar con precisión un máximo de absorción debido a que los efectos de vibración ensanchan las bandas de absorción en las regiones ultravioleta y visible. En la **figura 26.1** se muestran algunos espectros típicos de algunos compuestos orgánicos.

Los compuestos orgánicos saturados que contienen heteroátomos (como el oxígeno, nitrógeno, azufre o halógenos) tienen electrones no enlazados que pueden ser excitados por la radiación en el intervalo de 170 a 250 nm. La **tabla 26.2** enlista algunos ejemplos de este tipo de compuestos. Algunos de ellos, como los alcoholes y éteres, son disolventes comunes. Su absorción en esta región impide la medición de la absorción de analitos disueltos en estos disolventes a longitudes de onda menores que el intervalo de 180 a 200 nm. En ocasiones, la absorción en esta región se utiliza para determinar compuestos que contienen halógenos o azufre.

TABLA 26.2

Absorción por compuestos orgánicos que contienen heteroátomos insaturados

Compuesto	$\lambda_{máx}$, nm	$\varepsilon_{máx}$
CH_3OH	167	1480
$(CH_3)_2O$	184	2520
CH_3Cl	173	200
CH_3I	258	365
$(CH_3)_2S$	229	140
$(CH_3)NH_2$	215	600
$(CH_3)_3N$	227	900

Absorción por especies químicas inorgánicas

En general, los iones y complejos de elementos de las dos primeras series de transición absorben bandas anchas de radiación visible en al menos uno de sus estados de oxidación. Como resultado de ello, estos compuestos presentan coloración (véase, por ejemplo, la **figura 26.2**). La absorción ocurre cuando los electrones realizan transiciones entre los orbitales *d* ocupados y desocupados con energías que dependen de los ligandos unidos a los iones metálicos. La diferencia de energía entre estos orbitales *d* (y, por lo tanto, la posición de su máximo de absorción correspondiente) depende de la posición del elemento en la tabla periódica, de su estado de oxidación y de la naturaleza del ligando unido a él.

El espectro de absorción de los iones de las series de los lantánidos y actínidos son sustancialmente distintos de aquellos mostrados en la figura 26.2. Los electrones responsables de la absorción por parte de estos elementos (4*f* y 5*f*, respectivamente) están protegidos de

las influencias externas por electrones que ocupan orbitales con números cuánticos principales mayores. Como resultado, las bandas tienden a estrecharse y, hasta cierto punto, no son afectadas por las especies químicas enlazadas a los electrones externos, como se muestra en la **figura 26.3**.

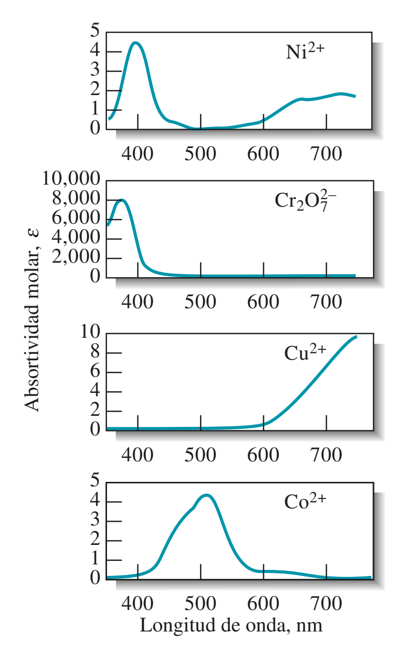


Figura 26.2 Espectros de absorción de disoluciones acuosas de iones de metales de transición.

Absorción de transferencia de carga

La absorción de transferencia de carga es particularmente importante para el análisis cuantitativo porque las absortividades molares son inusualmente grandes ($\varepsilon > 10{,}000$ L mol^1 cm^1), lo cual conduce a una alta sensibilidad. Muchos complejos inorgánicos y orgánicos presentan este tipo de absorción y, por lo tanto, son llamados complejos de transferencia de carga.

Un **complejo de transferencia de carga** consiste en un grupo donador de electrones enlazado a un aceptor de electrones. Cuando este producto absorbe radiación, un electrón del donador es transferido hacia un orbital que está asociado con fuerza al aceptor. El estado excitado es, por lo tanto, el producto de un proceso interno similar a la oxidación/reducción. Este comportamiento es distinto del observado en cromóforos orgánicos en los cuales el electrón excitado se encuentra en un orbital molecular compartido por dos o más átomos.

Un **complejo de transferencia de carga** es una especie química fuertemente absorbente que está formada por especies químicas donadoras de electrones que están enlazadas a una especie química aceptora de electrones.

Algunos ejemplos conocidos de complejos de transferencia de carga incluyen el complejo fenólico de hierro(III), el complejo 1,10-fenantrolina hierro(III), el complejo de yoduro de yodo molecular y el complejo ferro/ferrocianuro responsable del tono azul de Prusia. El rojo del complejo hierro(III)/tiocianato es otro ejemplo de absorción por transferencia de carga. La absorción de un fotón resulta en la transferencia de un electrón del ion tiocianato hacia un orbital que está fuertemente asociado con el ion hierro(III). El producto es una especie química excitada que involucra en su mayor parte al hierro(III) y al radical SCN tiocianato. Al igual que con otros tipos de excitación electrónica, el electrón en este complejo por lo general regresa a su estado original después de un breve periodo. Sin embargo, en algunas ocasiones, un complejo excitado puede disociarse y dar por resultado productos de oxidación/reducción fotoquímica. En la **figura 26.4** se muestran tres espectros de complejos de transferencia de carga.

En la mayoría de los complejos de transferencia de carga que contiene un ion metálico, el metal funciona como el aceptor de electrones. Algunas excepciones son los complejos de 1,10-fenantrolina hierro(III) (véase la sección 38N.2) y con cobre(I), donde el ligando es el aceptor y el ion metálico, el donador. Se conocen pocos ejemplos adicionales de este tipo de complejos.

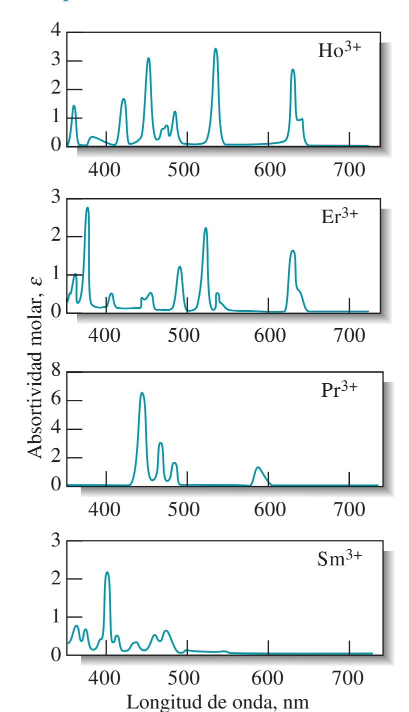


Figura 26.3 Espectros de absorción de disoluciones acuosas de iones de tierras raras.

26A.2 Aplicaciones cualitativas de la espectroscopia ultravioleta/visible

Las mediciones espectrofotométricas realizadas con radiación ultravioleta son útiles para detectar grupos cromóforos, como aquellos incluidos en la tabla 26.1.[2] Debido a que grandes porciones de las moléculas orgánicas aun más complejas son transparentes a la radiación de longitud de onda mayor que 180 nm, la apariencia de una o más bandas de absorción en la región de 200 a 400 nm es un claro indicio de la presencia de grupos insaturados o de átomos como azufre o halógenos. A menudo, puede hacerse una idea de la identidad de los grupos absorbentes al comparar los espectros del analito con aquellos de moléculas simples que contienen varios grupos cromofóricos.[3] Sin embargo, por lo

[2]Para una discusión detallada sobre espectroscopia de absorción ultravioleta en la identificación de grupos funcionales orgánicos, véase R. M. Silverstein y F. X. Webster, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6a. ed., cap. 7, Nueva York: Wiley, 1998.

[3]H. H. Perkampus, *UV-VIS Atlas of Organic Compounds*, 2a. ed., Weinheim, Alemania: Wiley- VCH, 1992. Adicionalmente, en el pasado, varias organizaciones han publicado catálogos de espectros que siguen siendo útiles, incluyendo American Petroleum Institute, *Ultraviolet Spectral Data*, A.P.I. Research Project 44, Pittsburgh: Carnegie Institute of Technology; *Sadtler Handbook of Ultraviolet Spectra*. Filadelfia: Sadtler Research Laboratories, 1979; American Society for Testing Materials, Comité E-13, Filadelfia.

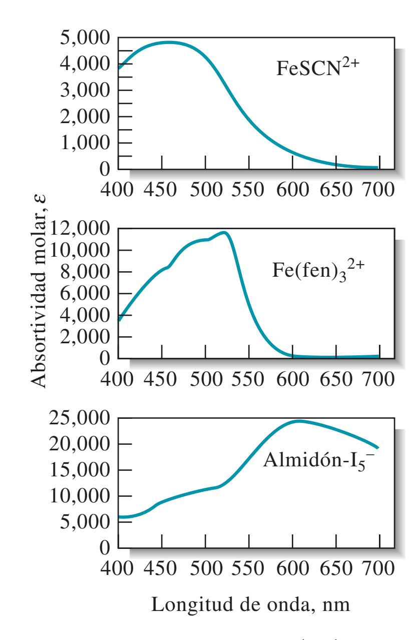


Figura 26.4 Espectro de absorción de complejos acuosos de transferencia de carga.

general los espectros ultravioleta no tienen estructura fina suficiente para permitir que un analito sea identificado inequívocamente. Por lo tanto, los datos de la radiación ultravioleta cualitativos deben ser complementados con otras pruebas químicas o físicas como la de infrarrojo, la de resonancia magnética nuclear y la de espectrometría de masas, así como de información acerca de la solubilidad y puntos de fusión y ebullición.

Disolventes

Los espectros ultravioleta para análisis cuantitativos son medidos normalmente utilizando disoluciones diluidas del analito. Sin embargo, en el caso de compuestos volátiles, los espectros obtenidos de muestras en fase gaseosa son más útiles que los espectros obtenidos de una disolución o fase líquida (por ejemplo, compare la figura 24.14*a* y la 24.14*b*). Los espectros de fase gaseosa pueden obtenerse a menudo al permitir que se evaporen una o dos gotas del líquido puro y se equilibren con la atmósfera en una celda o cubeta tapada.

Un disolvente para la espectroscopia ultravioleta/visible debe ser transparente en la región del espectro donde el soluto absorbe radiación. El analito debe ser lo suficientemente soluble en el disolvente para dar un analito bien definido. Además, debemos tomar en cuenta las interacciones posibles del disolvente con las especies químicas absorbentes. Por ejemplo, los disolventes polares (como el agua, alcoholes, ésteres y cetonas) tienden a anular la estructura fina de vibración y, por lo tanto, deben evitarse para mantener los detalles del espectro. Los espectros de muestras en disolventes no polares, como el ciclohexano, suelen ser más parecidos a los espectros de fase gaseosa (compare, por ejemplo, los tres espectros en la figura 24.14). Además, la polaridad del disolvente influye en la posición del máximo de absorción. Para un análisis cualitativo, los espectros de los analitos deben compararse con los espectros de compuestos conocidos obtenidos en el mismo disolvente.

La **tabla 26.3** enlista los disolventes comunes para estudios en las regiones ultravioleta y visible y sus límites inferiores aproximados de longitud de onda. Estos límites dependen en gran medida de la pureza del disolvente. Por ejemplo, disolventes etanol y los hidrocarburos a menudo están contaminados con benceno, el cual absorbe radiación por debajo de los 280 nm.[4]

Utilice anchuras de rendija pequeñas para estudios cualitativos, a fin de preservar el máximo detalle del espectro.

Efecto de la anchura de la rendija

El efecto de la variación de la anchura de la rendija y, por lo tanto, del ancho de banda efectivo, se ilustra por el espectro incluido en la **figura 26.5**. Los cuatro trazos muestran que la altura y separación de los picos o puntos máximos están distorsionadas cuando se utilizan anchos de banda más amplios. Para evitar este tipo de distorsión, los espectros obtenidos para aplicaciones cualitativas deben ser medidos con la anchuras de las rendijas más pequeñas que proporcionen la relación más adecuada entre señal-ruido.

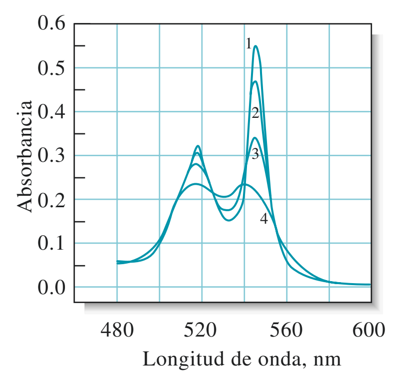


Figura 26.5 Espectros del citocromo *c* reducido obtenidos con cuatro anchos de banda 1) 1 nm, 2) 5 nm, 3) 10 nm y 4) 20 nm. A amplitudes de banda < 1 nm, el ruido sobre las bandas de absorción se vuelve pronunciado. (Cortesía de la División de Instrumentos de Varian, Palo Alto, CA.)

TABLA 26.3

Disolventes para las regiones ultravioleta y visible

Disolvente	Límite inferior de la longitud de onda, nm	Disolvente	Límite inferior de la longitud de onda, nm
Agua	180	Tetracloruro de carbono	260
Etanol	220	Éter dietílico	210
Hexano	200	Acetona	330
Ciclohexano	200	Dioxano	320
		Cellosolve (2-etoxietanol)	320

[4]Los principales proveedores de reactivos químicos en Estados Unidos ofrecen disolventes de grado espectroquímico. Estos disolventes han sido tratados para eliminar las impurezas absorbentes y para cumplir, o rebasar, los requerimientos establecidos en *Reagent Chemicals*, *American Chemical Society Specifications*, 10a. ed., Washington, DC: American Chemical Society, 2005, disponible en línea o en formas de destino duro.

Efecto de la radiación errante en las longitudes de onda extremas de un espectrofotómetro

Anteriormente, demostramos que la radiación errante, o esporádica, puede conducir a desviaciones instrumentales de la ley de Beer (véase la sección 24C.3). Otro efecto indeseable de este tipo de radiación es que en ocasiones causa la aparición de picos o puntos máximos falsos cuando se opera un espectrofotómetro en sus extremos de longitudes de onda. La **figura 26.6** muestra un ejemplo de este tipo de comportamiento. La curva *B* es el espectro verdadero de una disolución de cerio(IV) producido con un espectrofotómetro de investigación sensible a longitudes de onda de 200 nm o menores. La curva *A* se obtuvo a partir de la misma disolución, con un instrumento más económico operado con una fuente de tungsteno y diseñado para trabajar únicamente en la región visible. El punto máximo falso que se observa alrededor de 360 nm es atribuible directamente a la radiación errante, la cual no es absorbida porque el instrumento fue diseñado para longitudes de onda mayores que 400 nm. En la mayoría de las circunstancias, la radiación errante tiene un efecto despreciable porque su energía es tan solo una pequeña fracción de la energía total del haz que transmite el monocromador. Sin embargo, a longitudes de onda menores que 380 nm, la radiación del monocromador es atenuada en gran medida como resultado de la absorción por parte de los componentes ópticos y celdas de vidrio. Además, tanto la emisión de la fuente como la sensibilidad del transductor disminuyen drásticamente por debajo de los 380 nm. Estos factores se combinan para provocar que una fracción significativa de la absorbancia medida sea producto de la radiación errante con longitudes de onda para las cuales el cerio(IV) es transparente. Como resultado, se observa un máximo de absorción. El mismo efecto se observa en ocasiones con instrumentos para la región ultravioleta/visible cuando se intenta medir absorbancias a longitudes de onda menores que 190 nm.

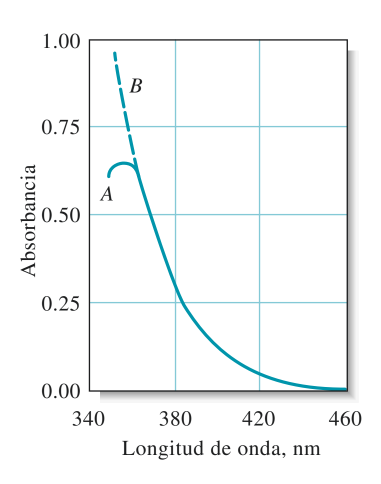


Figura 26.6 Espectro del cerio(IV) obtenido con un espectrofotómetro con óptica de vidrio (*A*) y con uno con óptica de cuarzo (*B*). La banda de absorción aparente en *A* se presenta cuando la radiación errante es transmitida a longitudes de onda largas.

26A.3 Aplicaciones cuantitativas

La espectroscopia molecular de absorción en las regiones ultravioleta y visible es una de las herramientas disponibles más útiles para el análisis cuantitativo. Las características más importantes de los métodos espectrofotométricos y fotométricos son:

- *Amplia aplicabilidad*. La mayoría de las especies inorgánicas, orgánicas y bioquímicas absorben radiación ultravioleta y visible y, por lo tanto, son sujetos de determinaciones cuantitativas directas. Varias especies químicas no absorbentes pueden determinarse tras la conversión química a derivados absorbentes. De las determinaciones realizadas en laboratorios clínicos, la gran mayoría se basa en la espectroscopia de absorción ultravioleta y visible.
- *Sensibilidad alta*. Los límites típicos de detección para la espectroscopia de absorción varían entre 10^{-4} a 10^{-5} M. Este intervalo puede extenderse con frecuencia a 10^{-6} o incluso a 10^{-7} M con modificaciones en el procedimiento.
- *Selectividad moderada a alta*. Con frecuencia se puede encontrar una longitud de onda a la cual el analito absorbe la radiación. Además, donde ocurre una superposición de bandas, las correcciones basadas sobre mediciones adicionales a otras longitudes de onda en ocasiones eliminan la necesidad de un paso de separación. Cuando se requieren separaciones, la espectrofotometría proporciona a menudo los medios para detectar las especies químicas separadas (véase la sección 33A.5).
- *Buena exactitud*. Los errores relativos en la concentración encontrados con un procedimiento espectrofotométrico o fotométrico se encuentran en el intervalo del 1 al 5%. Este tipo de errores puede disminuir con frecuencia en algunas décimas de porcentaje si se toman cuidados especiales.

- *Simplicidad y conveniencia*. Las mediciones espectrofotométricas y fotométricas se realizan fácil y rápidamente con instrumentos modernos. Además, los métodos se prestan por sí mismos a la automatización.

Alcance

Las aplicaciones de las mediciones de absorción molecular no solo son numerosas, sino que también alcanzan casi cualquier área en la que se busca información cuantitativa. Puede hacerse una idea de la magnitud del alcance de la espectrometría al consultar monografías especializadas sobre el tema.[5]

Aplicaciones a las especies químicas absorbentes. La tabla 26.1 (página 724) enlista varios cromóforos orgánicos comunes. La determinación espectrofotométrica de compuestos orgánicos que contienen uno o más de estos grupos es, por lo tanto, potencialmente factible. Varias de estas aplicaciones pueden encontrarse en la literatura.

También un gran número de especies químicas inorgánicas absorbe radiación. Hemos mencionado que varios iones de los metales de transición presentan coloración en disoluciones y, por lo tanto, pueden determinarse mediante mediciones espectrofotométricas. Además, un gran número de otras especies químicas muestra bandas de absorción características, incluyendo los iones nitrito, nitrato y cromato, óxidos de nitrógeno, halógenos y ozono.

Aplicaciones a las especies químicas no absorbentes. Varios analitos no absorbentes pueden ser determinados fotométricamente al hacerlos reaccionar con reactivos cromóforos a fin de generar productos que absorban de manera amplia radiación en las regiones ultravioleta y visible. La aplicación exitosa de estos reactivos que forman color suele requerir que la reacción con el analito sea forzada hasta casi completarse, a menos que se empleen métodos cinéticos (véase el capítulo 30).

Entre los reactivos inorgánicos típicos se encuentran los siguientes: el ion tiocianato para determinar hierro, cobalto y molibdeno; el peróxido de hidrógeno para determinar titanio, vanadio y cromo; y el ion yoduro para bismuto, paladio y telurio. Los reactivos orgánicos quelantes que forman complejos estables de color con cationes son aún más importantes. Entre los ejemplos comunes se encuentran el dietilditiocarbamato para la determinación de cobre, difeniltiocarbazona para la de plomo, 1,10-fenantrolina para la de hierro (véase la lámina a color 15 del material de apoyo al final del libro) y dimetilglioxima para la de níquel; la **figura 26.7** muestra la reacción que forma el color para los dos primeros de estos reactivos. La estructura del complejo 1,10-fenantrolina hierro(II) se muestra en la página 503 y la reacción del níquel con dimetilglioxima para formar un precipitado rojo se describe en la página 294 (véase también la lámina a color 7 del material de apoyo al final del libro). En la aplicación de la reacción de dimetilglioxima a la determinación fotométrica de níquel, una disolución acuosa del catión es extraída con una disolución del agente quelante en un líquido orgánico inmiscible. La absorbancia de la capa orgánica de tono rojo brillante funciona como una medida de la concentración del metal.

También están disponibles, para análisis cuantitativos, otros reactivos que reaccionan con grupos orgánicos funcionales para producir colores. Por ejemplo, el rojo de los complejos 1:1 que forman entre alcoholes alifáticos de baja masa molecular y el cerio(IV) puede ser utilizado para la estimación de estos alcoholes.

---

[5]M. L. Bishop, E. P. Fody y L. E. Schoeff, *Clinical Chemistry: Techniques, Principles, Correlations*, parte I, cap. 5, parte II, Filadelfia: Lippincott, Williams y Wilkins, 2009; O. Thomas, *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*, vol. 27, *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, Amsterdam: Elsevier, 2007; S. Görög, *Ultraviolet-Visible Spectrophotometry in Pharmaceutical Analysis*, Boca Ratón,, FL: CRC Press, 1995; H. Onishi, *Photometric Determination of Traces of Metals*, 4a. ed., partes IIA y IIB, Nueva York: Wiley, 1986, 1989; *Colorimetric Determination of Nonmetals*, 2a. ed., D. F. Boltz, ed., Nueva York: Interscience, 1978.

$$2\,(C_2H_5)_2N{-}C(=S){-}SNa + M^{2+} \rightleftharpoons (C_2H_5)_2N{-}C(S_2)M(S_2)C{-}N(C_2H_5)_2 + 2Na^+$$

a)

$$2\,C_6H_5{-}NH{-}N{=}C(SH){-}N{=}N{-}C_6H_5 + Pb^{2+} \rightleftharpoons \text{complejo de Pb} + 2H^+$$

b)

Figura 26.7 Reactivos quelantes típicos utilizados para la espectrofotometría de absorción. *a)* Dietilditiocarbamato. *b)* Difeniltiocarbazona.

Detalles del procedimiento

Un primer paso en cualquier análisis, ya sea fotométrico o espectrofotométrico, es el desarrollo de condiciones que producen una relación (de preferencia que sea lineal) reproducible entre la absorbancia y la concentración del analito.



Modelo molecular de la difeniltiocarbazona.

Selección de la longitud de onda. Para alcanzar la máxima sensibilidad, las mediciones de absorbancia espectrofotométrica normalmente se realizan a la longitud de onda de máxima absorción porque el cambio en la absorbancia por unidad de concentración es mayor en este punto. Además, la curva de absorción suele ser plana en el punto máximo, lo que conduce al cumplimiento de la ley de Beer (véase la figura 24.17) y a menor incertidumbre por fallas al reproducir exactamente la selección de la longitud de onda del instrumento.

Variables que influyen sobre la absorción. Entre las variables comunes que influyen sobre el espectro de absorción de una sustancia están incluidas la naturaleza del disolvente, el pH de la disolución, la temperatura, las altas concentraciones de electrolito y la presencia de sustancias interferentes. Los efectos de estas variables deben conocerse y las condiciones para la determinación deben seleccionarse de tal forma que la absorbancia no sea afectada materialmente por pequeñas variaciones no controladas.

❮ Los espectros de absorción son afectados por variables como la temperatura, el pH, la concentración del electrolito y por la presencia de interferencias.

Relación entre absorbancia y concentración. Los estándares de calibración para un método espectrofotométrico deben aproximarse tan cerca como sea posible a la composición general de las muestras reales y deben abarcar un intervalo razonable de concentraciones del analito. Para evaluar la relación entre absorbancia y concentración, normalmente se obtiene una curva de calibración de absorbancia contra la concentración de varios estándares. Es poco común, si es que alguna vez lo es, suponer que la ley de Beer se cumple y, por lo tanto, no es recomendable utilizar un solo estándar para determinar la absortividad molar. A menos que no haya otra elección, no suele ser una buena idea basar los resultados de una determinación sobre un valor de absortividad molar publicado en la bibliografía científica. En los casos en los cuales los efectos de la matriz representen un problema, el método de adición de estándar puede mejorar los resultados al proporcionar una compensación para algunos de estos efectos.

Método de adición de estándar. Idealmente, la composición de los estándares de calibración debe aproximarse a la composición de las muestras que serán analizadas. Esto es válido no solo para la concentración del analito, sino también para las concentraciones de las otras especies químicas presentes en la matriz de la muestra. La aproximación o intento de reproducir la composición de la muestra debe minimizar los efectos de los varios

componentes de la muestra sobre la absorbancia medida. Por ejemplo, la absorbancia de varios complejos de color de iones metálicos disminuye en presencia de los iones sulfato y fosfato debido a la tendencia de estos aniones a formar complejos incoloros con los iones metálicos. Como resultado, la reacción de formación de color suele completarse en menor medida en presencia de estos iones, y la absorbancia de la muestra se ve disminuida. El efecto de la matriz de sulfato y fosfato puede ser contrarrestado frecuentemente al introducir, junto con los estándares, cantidades de las dos especies químicas que aproximen las cantidades contenidas en las muestras. Por desgracia, cuando se analizan materiales complejos como aceites, minerales y cenizas de plantas, la preparación de estándares que igualen la muestra es casi imposible o difícil en extremo. En estas circunstancias, el método de adición de estándares puede ser útil para contrarrestar los efectos de la matriz.

El método de adición de estándar puede tomar varias formas, como lo discutimos en la sección 8D.3; el método de un solo punto fue descrito en el ejemplo 8.8.[6] El método de adiciones múltiples se selecciona con frecuencia para los análisis fotométricos o espectrofotométricos y es descrito a continuación. En la técnica de adiciones múltiples, varios incrementos de una disolución estándar son añadidos a alícuotas de una muestra del mismo tamaño. Cada disolución es diluida posteriormente a un volumen fijo antes de medir su absorbancia. Cuando la cantidad de muestra es limitada, las adiciones de estándar pueden realizarse mediante adiciones sucesivas de incrementos del estándar a una sola alícuota medida de la muestra analizada. Las mediciones se realizan sobre la disolución original y después de cada adición del estándar del analito.

Suponga que varias alícuotas idénticas V_x de la disolución desconocida con una concentración c_x son transferidas a matraces volumétricos que tienen un volumen V_t. A cada uno de estos matraces se le agrega un volumen variable V_s mL de una disolución estándar del analito que contiene una concentración conocida c_s. Posteriormente, se agregan los reactivos que desarrollan color y cada disolución es diluida al volumen. Si el sistema químico cumple la ley de Beer, la absorbancia de las disoluciones es descrita por:

$$A_s = \frac{\varepsilon b V_s c_s}{V_t} + \frac{\varepsilon b V_x c_x}{V_t}$$

$$= kV_s c_s + kV_x c_x \qquad (26.1)$$

donde k es una constante igual a $\varepsilon b/V_t$. Una gráfica de A_s como una función de V_s debe producir una línea recta de la forma:

$$A_s = mV_s + b$$

donde la pendiente m y la ordenada b al origen están dadas por:

$$m = kc_s$$

y

$$b = kV_x c_x$$

El análisis de mínimos cuadrados (véase la sección 8D.2) de los datos puede utilizarse para determinar m y b. La concentración desconocida c_x puede calcularse posteriormente a partir de la proporción de estas dos cantidades y de los valores conocidos de V_x y V_s. Por lo tanto:

$$\frac{m}{b} = \frac{kc_s}{kV_x c_x}$$

la cual se reordena como:

$$c_x = \frac{bc_s}{mV_x} \qquad (26.2)$$

[6]Véase M. Bader, *J. Chem. Educ.*, **1980**, *57*, 703, DOI: 10.1021/ed057p703.

Si suponemos que las incertidumbres en c_s, V_s y V_t son despreciables con respecto a aquellas en m y b, la desviación estándar en c_x puede ser estimada. Se sigue entonces que la varianza relativa del resultado $(s_c/c_x)^2$ es la suma de las varianzas relativas de m y b, es decir:

$$\left(\frac{s_c}{c_x}\right)^2 = \left(\frac{s_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2$$

donde s_m y s_b son las desviaciones estándar de la pendiente y de la ordenada al origen, respectivamente. Al obtener la raíz cuadrada de esta ecuación, podemos resolver para la desviación estándar en la concentración s_c:

$$s_c = c_x\sqrt{\left(\frac{s_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2} \tag{26.3}$$

EJEMPLO 26.1

Alícuotas de diez mililitros de una muestra de agua natural fueron depositadas en matraces volumétricos de 50.00 mL. Se agregaron, exactamente, 0.00, 5.00, 10.00, 15.00 y 20.00 mL de una disolución estándar que contiene 11.1 ppm de Fe^{3+} a cada alícuota, seguida por un exceso del ion tiocianato para producir un complejo $Fe(SCN)^{2+}$ rojo. Después de diluir el aforo al volumen deseado, las absorbancias de las cinco disoluciones, medidas con un fotómetro equipado con un filtro verde, fueron de 0.240, 0.437, 0.621, 0.809 y 1.009, respectivamente (se utilizaron celdas de 0.982 cm). *a)* ¿Cuál fue la concentración de F^{3+} en la muestra de agua? *b)* Calcule la desviación estándar de la pendiente, de la ordenada al origen y de la concentración de Fe.

Solución

a) En este problema, c_s = 11.1 ppm, V_x = 10.00 mL y V_t = 50.00 mL. Una gráfica de los datos mostrados en la **figura 26.8** demuestra que la ley de Beer se cumple. Para obtener la ecuación para la recta en la figura 26.8, se siguió el procedimiento ilustrado en el ejemplo 8.4 (páginas 174-175). El resultado es $m = 0.03820$ y $b = 0.2412$. Por lo tanto:

$$A_s = 0.03820V_s + 0.2412$$

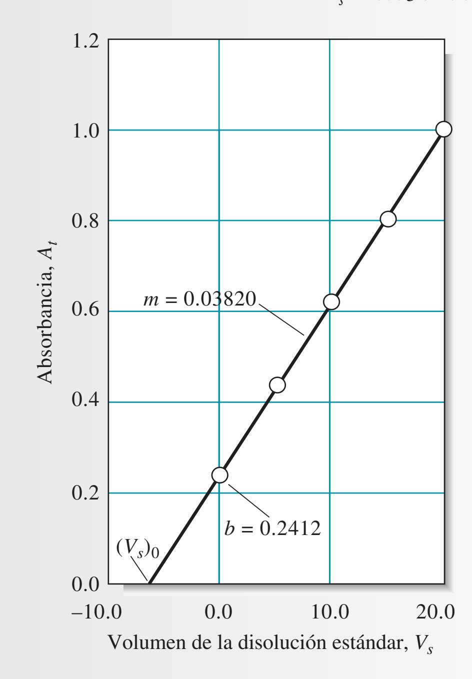


Figura 26.8 Gráfica de los datos para la determinación de adición de estándares de Fe^{3+} en forma del complejo $Fe(SCN)^{2+}$.

(continúa)

Sustituyendo en la ecuación 26.2 obtenemos:

$$c_x = \frac{(0.2412)(11.1 \text{ ppm Fe}^{3+})}{(0.03820 \text{ mL}^{-1})(10.00 \text{ mL})} = 7.01 \text{ ppm Fe}^{3+}$$

b) Las ecuaciones 8.16 y 8.17 proporcionan la desviación estándar de la pendiente y de la ordenada al origen. Es decir, $s_m = 3.07 \times 10^{-4}$ y $s_b = 3.76 \times 10^{-3}$.

Al sustituir en la ecuación 26.3 obtenemos:

$$s_c = 7.01 \text{ ppm Fe}^{3+}\sqrt{\left(\frac{3.07 \times 10^{-4}}{0.03820}\right)^2 + \left(\frac{3.76 \times 10^{-3}}{0.2412}\right)^2}$$

$$= 0.12 \text{ ppm Fe}^{3+}$$

Con la intención de ahorrar tiempo o muestra, es posible realizar un análisis de adición de estándares utilizando solo dos incrementos de muestra. En dicho caso, una adición única de V_s mL de estándar se agrega a una de las dos muestras y podemos escribir:

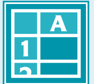
$$A_1 = \varepsilon b c_x$$

$$A_2 = \frac{\varepsilon b V_x c_x}{V_t} + \frac{\varepsilon b V_s c_s}{V_t}$$

donde A_1 y A_2 son las absorbancias de la muestra y de la muestra más el estándar, respectivamente, y V_t es $V_x + V_s$. Si resolvemos la primera ecuación para εb, sustituimos en la segunda ecuación y resolvemos para c_x, obtenemos:

$$c_x = \frac{A_1 c_s V_s}{A_2 V_t - A_1 V_x} \tag{26.4}$$

Los métodos de adiciones de estándar de un solo punto conllevan inherentemente más riesgos que los métodos de puntos múltiples. No hay control sobre la linealidad con los métodos de un solo punto y los resultados dependen fuertemente de la confiabilidad de una medición.



Resumen de hoja de cálculo En el capítulo 12 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, investigamos el método de adiciones múltiples de estándares para determinar la concentración de las disoluciones. También se utilizan métodos convencionales y ponderados de regresión lineal para determinar las concentraciones y desviaciones estándar.

EJEMPLO 26.2

El método de adición de estándar de un punto fue utilizado en la determinación de fosfato mediante el método del azul de molibdeno. Una muestra de orina de 2.00 mL fue tratada con reactivos de azul de molibdeno para producir una especie química que absorbe radiación a 820 nm, después de lo cual la muestra fue diluida a 100 mL. Una alícuota de 25.00 mL de esta disolución resultó en una absorbancia de 0.428 (disolución 1). La adición de 1.00 mL de una disolución que contenía 0.0500 mg de fosfato a una segunda alícuota de 25.00 mL resultó en una absorbancia de 0.517 (disolución 2). Utilice estos datos para calcular la masa de fosfato en miligramos por mililitro del espécimen.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

Solución

Sustituimos en la ecuación 26.4 y obtenemos:

$$c_x = \frac{A_1 c_s V_s}{A_2 V_t - A_1 V_x} = \frac{(0.428)(0.0500 \text{ mg PO}_4^{3-}/\cancel{\text{mL}})(1.00 \cancel{\text{mL}})}{(0.517)(26.00 \text{ mL}) - (0.428)(25.00 \text{ mL})}$$

$$= 0.0780 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{mL}$$

Esta es la concentración de la muestra diluida. Para obtener la concentración de la muestra original de orina, debemos multiplicar por 100.00/2.00. Por lo tanto:

$$\text{concentración de fosfato} = 0.0780 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} \times \frac{100.00 \cancel{\text{mL}}}{2.00 \cancel{\text{mL}}}$$

$$= 0.390 \text{ mg/mL}$$

Análisis de las mezclas. La absorbancia de una disolución a una determinada longitud de onda es igual a la suma de las absorbancias de los componentes individuales en la disolución (ecuación 24.14). En principio, esta relación hace posible determinar las concentraciones de los componentes individuales de una mezcla incluso si sus espectros se superponen completamente. Por ejemplo, la **figura 26.9** muestra el espectro de una disolución que contiene una mezcla de especies químicas M y N, así como un espectro de absorción de los componentes individuales. Parece que no hay longitud de onda alguna donde la absorbancia corresponda a uno solo de estos componentes. Para analizar la mezcla, primero se determinan las absortividades molares de M y N a las longitudes de onda λ_1 y λ_2. Las concentraciones de las disoluciones estándar de M y N deben ser tales que la ley de Beer se cumpla a lo largo de un intervalo de absorbancia que comprenda la absorbancia de la muestra. Como muestra la figura 26.9, las longitudes de onda deben ser seleccionadas de tal manera que las absortividades molares de los dos componentes difieran significativamente. Por lo tanto, a λ_1, la absortividad del componente M es mucho mayor que aquella para el componente N. Lo opuesto ocurre para λ_2. Para completar el análisis, la absorbancia de la mezcla es determinada a las mismas dos longitudes de onda. A partir de las absortividades molares conocidas y de la longitud de la trayectoria de la luz, las siguientes ecuaciones se cumplen:

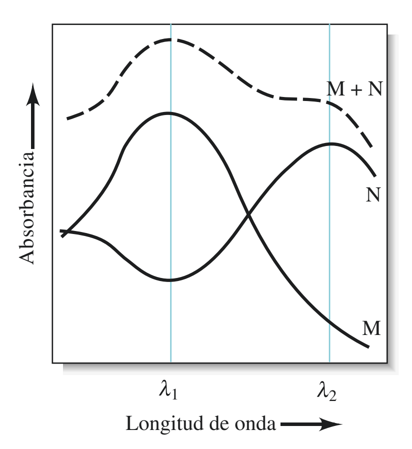


Figura 26.9 Espectro de absorción de la mezcla de dos componentes (M + N), con los espectros de los componentes individuales M y N.



$$A_1 = \varepsilon_{M_1} b c_M + \varepsilon_{N_1} b c_N \qquad (26.5)$$

$$A_2 = \varepsilon_{M_2} b c_M + \varepsilon_{N_2} b c_N \qquad (26.6)$$

donde el subíndice 1 indica la medición en λ_1, y el subíndice 2, medición en λ_2. Con los valores conocidos de ε y b, las ecuaciones 26.5 y 26.6 son dos ecuaciones con dos incógnitas (c_M y c_N) y pueden resolverse como se demuestra en el ejemplo 26.3.

EJEMPLO 26.3

El paladio(II) y el oro(III) pueden ser determinados de manera simultánea mediante una reacción con metiomeprazina ($C_{19}H_{24}N_2S_2$). El máximo de absorción para el complejo de Pd se encuentra a 480 nm, mientras que el máximo del Au está a 635 nm. Los datos de absortividad molar a estas longitudes de onda son los siguientes:

(continúa)

	ε, L mol^{-1} cm^{-1}	
	480 nm	**635 nm**
Complejo de Pd	3.55×10^3	5.64×10^2
Complejo de Au	2.96×10^3	1.45×10^4

Una muestra de 25.0 mL fue tratada con un exceso de metiomeprazina y posteriormente se diluyó a 50.0 mL. Calcule las concentraciones molares de Pd(II), c_{Pd} y de Au(III), c_{Au}, en la muestra si la disolución aforada presentó una absorbancia de 0.533 a 480 nm y de 0.590 a 635 nm cuando se midieron en una celda de 1.00 cm.

Solución

A 480 nm, a partir de la ecuación 26.5:

$$A_{480} = \varepsilon_{Pd(480)} b c_{Pd} + \varepsilon_{Au(480)} b c_{Au}$$

$$0.533 = (3.55 \times 10^3\ M^{-1}\ \cancel{cm^{-1}})(1.00\ \cancel{cm})c_{Pd} + (2.96 \times 10^3\ M^{-1}\cancel{cm^{-1}})(1.00\ \cancel{cm})c_{Au}$$

o

$$c_{Pd} = \frac{0.533 - 2.96 \times 10^3\ M^{-1} c_{Au}}{3.55 \times 10^3\ M^{-1}}$$

A 635 nm, a partir de la ecuación 26.6:

$$A_{635} = \varepsilon_{Pd(635)} b c_{Pd} + \varepsilon_{Au(635)} b c_{Au}$$

$$0.590 = (5.64 \times 10^2\ M^{-1}\ \cancel{cm^{-1}})(1.00\ \cancel{cm})c_{Pd} + (1.45 \times 10^4\ M^{-1}\ \cancel{cm^{-1}})(1.00\ \cancel{cm})c_{Au}$$

Al sustituir por c_{Pd} en esta expresión obtenemos:

$$0.590 = \frac{(5.64 \times 10^2\ M^{-1})(0.533 - 2.96 \times 10^3\ M^{-1} c_{Au})}{3.55 \times 10^3\ M^{-1}} + (1.45 \times 10^4\ M^{-1})c_{Au}$$

$$= 0.0847 - (4.70 \times 10^2\ M^{-1})c_{Au} + (1.45 \times 10^4\ M^{-1})c_{Au}$$

$$c_{Au} = \frac{(0.590 - 0.0847)}{(1.45 \times 10^4\ M^{-1} - 4.70 \times 10^2\ M^{-1})} = 3.60 \times 10^{-5}\ M$$

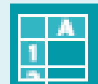
y

$$c_{Pd} = \frac{0.533 - (2.96 \times 10^3\ \cancel{M^{-1}})(3.60 \times 10^{-5}\ M)}{3.55 \times 10^3\ \cancel{M^{-1}}} = 1.20 \times 10^{-4}\ M$$

Debido a que las disoluciones fueron aforadas a la mitad de la concentración original, las concentraciones de Pd(II) y Au(III) en la muestra original eran 7.20×10^{-5} M y 2.40×10^{-4} M, respectivamente.

Las mezclas que contienen más de dos especies químicas absorbentes pueden ser analizadas, al menos en principio, si se realiza una medición adicional de absorbancia para cada componente adicional. Sin embargo, la incertidumbre en los datos resultantes puede incrementarse conforme el número de mediciones aumenta. Algunos espectrofotómetros computarizados son capaces de minimizar estas incertidumbres al sobredeterminar el sistema. Estos instrumentos utilizan muchos más puntos experimentales que las incógnitas y ajustan o igualan efectivamente el espectro completo de la incógnita tan cerca como es posible al calcular espectros sintéticos para varias concentraciones de los componentes. Los espectros calculados son posteriormente sumados, y la suma se compara con el espectro de

la disolución del analito hasta que se encuentra un ajuste cercano. El espectro de las disoluciones estándar de cada componente de la mezcla es obtenido y almacenado en la memoria de una computadora antes de realizar las mediciones de la mezcla del analito.



Resumen de hoja de cálculo En el capítulo 12 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, utilizamos las hojas de cálculo para determinar las concentraciones de mezclas de analitos. Utilizando técnicas iterativas, el método de determinantes y manipulaciones de la matriz, evaluamos las soluciones con conjuntos de ecuaciones simultáneas.

Efecto de la incertidumbre instrumental[7]

La exactitud y precisión de los análisis espectrofotométricos están frecuentemente limitadas por el error indeterminado, o ruido, asociado con el instrumento. Como mencionamos en el capítulo 25, una medición de absorbancia espectrofotométrica comprende tres pasos: ajustar o medir el 0% de T, ajustar o medir el 100% de T y medir el porcentaje de T de la muestra. Los errores aleatorios asociados con cada uno de estos pasos se combinan para producir un error aleatorio neto para el valor final de T obtenido. La relación entre el ruido observado en la medición de T y la *incertidumbre de la concentración* resultante pueden ser derivadas al escribir la ley de Beer en la forma:

En el contexto de esta discusión, el término ruido se refiere a variaciones aleatorias en la respuesta del instrumento causadas por las fluctuaciones eléctricas y por variables como la temperatura de la disolución, posición de la celda en el haz de luz y respuesta de la fuente. Con instrumentos más antiguos, la forma en la cual el operador lee los datos puede también resultar en una variación aleatoria.

$$c = -\frac{1}{\varepsilon b}\log T = \frac{-0.434}{\varepsilon b}\ln T$$

El cálculo de la derivada parcial de esta ecuación manteniendo constante εb conduce a la expresión:

$$\partial c = \frac{-0.434}{\varepsilon b T}\partial T$$

donde ∂c puede ser interpretado como la incertidumbre en c que es resultado del ruido (o incertidumbre) en T. Dividiendo esta ecuación entre la anterior resulta:

$$\frac{\partial c}{c} = \frac{0.434}{\log T}\left(\frac{\partial T}{T}\right) \tag{26.7}$$

donde $\partial T/T$ es el error relativo aleatorio en T atribuible al ruido en los tres pasos de medición, y $\partial c/c$ es el error relativo aleatorio de concentración resultante.

La mejor y más útil medida del error aleatorio ∂T es la desviación estándar σ_T, la cual puede ser medida convenientemente para un instrumento determinado al medir 20 o más réplicas de las mediciones de la transmitancia de una disolución absorbente. Sustituir σ_T y σ_c por las correspondientes cantidades diferenciales en la ecuación 26.7 conduce a:

$$\frac{\sigma_c}{c} = \frac{0.434}{\log T}\left(\frac{\sigma_T}{T}\right) \tag{26.8}$$

donde σ_T/T es la desviación estándar relativa en la transmitancia y σ_c/c es la desviación estándar relativa en la concentración resultante.

La ecuación 26.8 muestra que la incertidumbre en la medición de concentración fotométrica varía en una forma compleja con la magnitud de la transmitancia. Sin embargo, la situación es aun más complicada que la sugerida por la ecuación porque la incertidumbre

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

[7] Para mayores detalles, véase J. D. Ingle, Jr. y S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, cap. 5, Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1988; J. Galbán, S. de Marcos, I. Sanz, C. Ubide y J. Zuriarrain. *Anal. Chem.*, 2007, *79*, 4763, DOI: 10.1021/ac071933h.

TABLA 26.4

Categorías de errores instrumentales indeterminados en mediciones de transmitancia

Categoría	Fuentes	Efecto de T sobre la desviación estándar relativa de la concentración
$\sigma_T = k_1$	Resolución de la lectura, ruido del detector térmico, de la corriente de oscuridad y ruido del amplificador	$\frac{\sigma_c}{c} = \frac{0.434}{\log T}\left(\frac{k_1}{T}\right)$ (26.9)
$\sigma_T = k_2\sqrt{T^2 + T}$	Ruido de disparo del detector de fotones	$\frac{\sigma_c}{c} = \frac{0.434}{\log T} \times k_2\sqrt{1 + \frac{1}{T}}$ (26.10)
$\sigma_T = k_3 T$	Incertidumbre de la posición de la celda, fluctuaciones en la intensidad de la fuente	$\frac{\sigma_c}{c} = \frac{0.434}{\log T} \times k_3$ (26.11)

Observación: σ_T es la desviación estándar de la transmitancia, σ_c/c es la desviación estándar relativa en la concentración, T es la transmitancia, y k_1, k_2 y k_3 son constantes para un instrumento determinado.

Las incertidumbres en las mediciones espectrofotométricas de concentración dependen en una forma compleja de la magnitud de la transmitancia (absorbancia). Las incertidumbres pueden ser independientes de T, proporcionales a $\sqrt{T^2+T}$, o proporcionales a T.

σ_T es, en muchas circunstancias, dependiente también de T. En un estudio experimental y teórico detallado, Rothman, Crouch e Ingle[8] describieron varias fuentes de errores aleatorios instrumentales y demostraron el efecto neto de estos errores sobre la precisión de las mediciones de concentración. Los errores se dividen en tres categorías: aquellos para los cuales la magnitud de σ_T es 1) independiente de T, 2) proporcional a $\sqrt{T^2+T}$ y 3) proporcional a T. La **tabla 26.4** resume la información sobre estas fuentes de incertidumbre. Cuando las tres relaciones de σ_T en la primera columna son sustituidas en la ecuación 26.8, obtenemos tres ecuaciones para la desviación estándar relativa en la concentración σ_c/c. Estas ecuaciones derivadas se representan en la tercera columna de la tabla 26.4.

Errores en la concentración cuando $\sigma_T = k_1$. Para muchos fotómetros y espectrofotómetros, la desviación estándar en la medición de T es constante e independiente de la magnitud de T. Frecuentemente observamos este tipo de error aleatorio en instrumentos de lectura directa que contienen lecturas de medidor analógico, los cuales tienen una resolución un poco limitada. El tamaño de una escala típica es tal que una lectura no puede ser reproducida mejor que unas cuantas décimas del porcentaje de una lectura de escala completa, y la magnitud de esta incertidumbre es la misma para un extremo de la escala que para el otro. Para los instrumentos económicos típicos, encontramos desviaciones estándar de alrededor de 0.003 ($\sigma_T = \pm 0.003$).

EJEMPLO 26.4

Un análisis espectrofotométrico fue realizado con un instrumento que presentó una desviación estándar absoluta de ±0.003 a lo largo de todo su intervalo de transmitancia. Encuentre la desviación estándar relativa en la concentración si la disolución del analito tiene una absorbancia de *a)* 1.000 y *b)* 2.000.

Solución

a) Para convertir la absorbancia en transmitancia, escribimos

$$\log T = -A = -1.000$$

$$T = \text{antilog}(-1.000) = 0.100$$

[8] L. D. Rothman, S. R. Crouch y J. D. Ingle, Jr., *Anal. Chem.*, **1975**, *47*, 1226, DOI: 10.1021/ac60358a029.

Para este instrumento, $\sigma_T = k_1 = \pm 0.003$ (véase la primera entrada en la tabla 26.4). Al sustituir este valor y $T = 0.100$ en la ecuación 26.8 obtenemos:

$$\frac{\sigma_c}{c} = \frac{0.434}{\log 0.100}\left(\frac{\pm 0.003}{0.100}\right) = \pm\ 0.013 \quad (1.3\%)$$

b) Cuando $A = 2.000$, $T = \text{antilog}(-2.000) = 0.010$

$$\frac{\sigma_c}{c} = \frac{0.434}{\log 0.010}\left(\frac{\pm 0.003}{0.010}\right) = \pm\ 0.065 \quad (6.5\%)$$

Los datos graficados en la curva *A* en la **figura 26.10** se obtuvieron a partir de cálculos similares a aquellos utilizados en el ejemplo 26.4. Observe que la desviación estándar relativa en la concentración atraviesa por un mínimo a una absorbancia de 0.5 y aumenta con rapidez cuando la absorbancia es menor que alrededor de 0.1 o mayor que aproximadamente 1.5.

La **figura 26.11*a*** es una gráfica de la desviación estándar relativa para las concentraciones determinadas experimentalmente como una función de la absorbancia; fue obtenida con un espectrofotómetro similar al que se muestra en la figura 25.19, pero con un medidor de panel analógico antiguo, en lugar de una lectura digital. La increíble similitud entre esta curva y la curva *A* de la figura 26.10 indica que el instrumento estudiado es afectado por un error indeterminado absoluto en la transmitancia de alrededor de ± 0.003 y que este error es independiente de la transmitancia. La fuente de esta incertidumbre es probablemente la resolución limitada de la escala manual de transmitancia. Una lectura digital con suficiente resolución, como la que se muestra en la figura 25.19, es menos susceptible a este tipo de error.

Varios espectrofotómetros infrarrojos presentan también un error indeterminado que es independiente de la transmitancia. La fuente de este error en estos instrumentos se encuentra en el detector térmico. Las fluctuaciones en la emisión de este tipo de transductores son independientes de la emisión misma; de hecho, las fluctuaciones se observan aun en ausencia de radiación. Una gráfica experimental de datos obtenidos a partir de un espectrofotómetro infrarrojo es similar en apariencia a la de la figura 26.11*a*. Sin embargo, la curva está desplazada hacia arriba debido a la mayor desviación estándar característica de las mediciones infrarrojas.

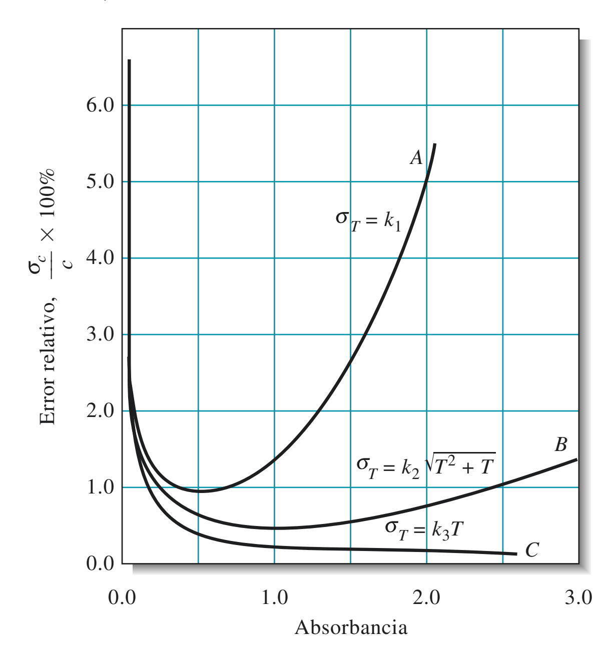


FIGURA 26.10 Curvas de error para varias categorías de incertidumbres instrumentales.

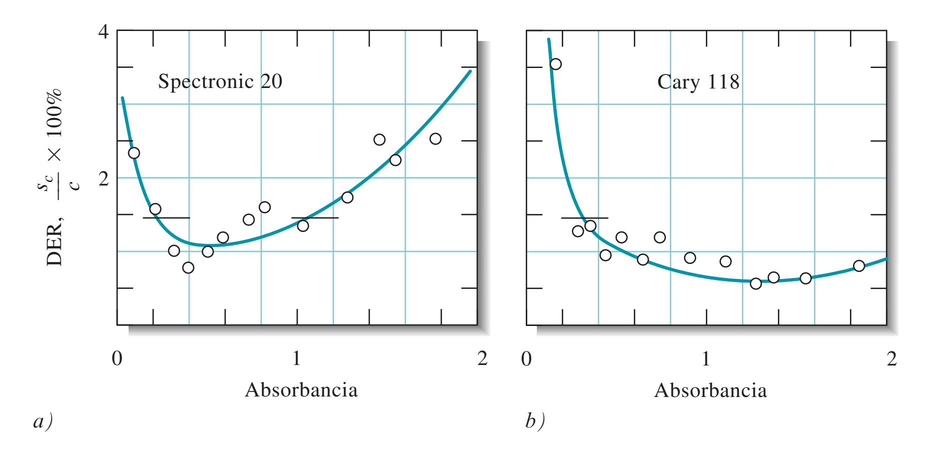


Figura 26.11 Curvas experimentales que relacionan las incertidumbres relativas de concentraciones con la absorbancia para dos espectrofotómetros. Los datos fueron obtenidos con *a)* un Spectronic 20, un instrumento económico (véase la figura 25.19) y *b)* un Cary 118, un instrumento para investigación. (W. E. Harris y B. Kratochvil, *An Introduction to Chemical Analysis*, p. 384. Filadelfia: Saunders College Publishing, 1981. Reimpreso con autorización de los autores.)

Errores en la concentración cuando $\sigma_T = k_2\sqrt{T^2 + T}$. Este tipo de incertidumbres aleatorias es característico de los espectrofotómetros de mayor calidad. Tiene su origen en el ruido del disparo que provoca que los datos de salida de los fotomultiplicadores y fototubos fluctúe de manera aleatoria alrededor de un valor medio. La ecuación 26.10 en la tabla 26.4 describe el efecto del ruido del disparo sobre la desviación estándar relativa de las mediciones de concentración. La curva *B* de la figura 26.10 es un ejemplo de esta relación. Calculamos estos datos suponiendo que $k_2 = \pm 0.003$, un valor típico para los espectrofotómetros de alta calidad.

La figura 26.11*b* muestra una gráfica análoga de datos experimentales obtenidos con un espectrofotómetro ultravioleta/visible de alta calidad utilizado para investigación. Observe que, en contraste con los instrumentos más económicos, las absorbancias de 2.0 o mayores pueden ser medidas en este instrumento sin perjuicio en la calidad de los datos.

Errores de la concentración cuando $\sigma_T = k_3T$. La sustitución de $\sigma_T = k_3T$ en la ecuación 26.8 revela que la desviación estándar relativa en la concentración a partir de este tipo de incertidumbre es inversamente proporcional al logaritmo de la transmitancia (ecuación 26.11 en la tabla 26.4). La curva *C* en la figura 26.10, la cual es una gráfica de la ecuación 25.11, revela que este tipo de incertidumbre es importante a absorbancias bajas (transmitancias altas), pero se aproxima a cero a absorbancias altas.

A absorbancias bajas, la precisión obtenida con instrumentos de doble haz de alta calidad es descrita por la ecuación 26.11. La fuente de este tipo de comportamiento es la incapacidad para reproducir la posición de las celdas con respecto al haz durante las mediciones de réplicas. Esta dependencia de la posición es probablemente el resultado de pequeñas imperfecciones en las ventanas de la celda, las cuales causan que las pérdidas por reflexión y transparencia difieran de un área de la ventana a otra.

Es posible evaluar la ecuación 26.11 al comparar la precisión de las mediciones de absorbancia en el modo normal con mediciones en las cuales las celdas se dejan fijas en todo momento con disoluciones réplica introducidas con una jeringa. Los experimentos de este tipo realizados con un espectrofotómetro de alta calidad resultan en un valor de 0.013 para k_3.[9] La curva *C* en la figura 26.10 fue obtenida al sustituir este valor numérico en la ecuación 26.11. Los errores de la posición de la celda afectan todos los tipos de mediciones espectrofotométricas en las cuales las celdas son movidas entre las mediciones.

Las fluctuaciones de intensidad en una fuente producen desviaciones estándar que son descritas por la ecuación 26.11. Este tipo de comportamiento ocurre, en ocasiones, en instrumentos económicos de un solo haz que tienen fuentes de energía inestables, así como en instrumentos infrarrojos.

---

[9] L. D. Rothman, S. R. Crouch y J. D. Ingle, Jr., *Anal. Chem.*, **1975**, *47*, 1226, DOI: 10.1021/ac60358a029.

Resumen de hoja de cálculo En el capítulo 12 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, exploramos los errores en mediciones espectrofotométricas al simular curvas de error como las mostradas en las figuras 26.10 y 26.11.

26A.4 Valoraciones fotométricas y espectrofotométricas

Las mediciones fotométricas y espectrofotométricas son útiles para identificar los puntos de equivalencia de las valoraciones.[10] Esta aplicación de las mediciones de absorción requiere que uno o más de los reactantes o productos absorba radiación, o bien, requiere la adición de un indicador absorbente a la disolución del analito.

Curvas de valoración

Una curva de valoración fotométrica es una gráfica de absorbancia (corregida con respecto a los cambios de volumen) como una función del volumen del titulante. Si las condiciones se seleccionan adecuadamente, la curva consiste en dos regiones de línea recta con diferentes pendientes: una ocurre antes del punto de equivalencia de la valoración, y la otra se localiza en la región después del punto de equivalencia. El punto final se toma como la intersección de las porciones lineales extrapoladas de las dos líneas.

La **figura 26.12** muestra curvas de valoración fotométricas típicas. La figura 26.12*a* es la curva de la valoración de una especie química no absorbente utilizando un titulante absorbente que reacciona con el titulante para formar un producto no absorbente. Un ejemplo es la valoración del ion tiosulfato con el ion triyoduro. La curva de valoración para la formación de un producto absorbente a partir de reactantes no absorbentes se muestra en la figura 26.12*b*. Un ejemplo es la valoración del ion yoduro con una disolución estándar del ion yodato para formar triyoduro. Las figuras restantes ilustran las curvas obtenidas con varias combinaciones de analitos, titulantes y productos.

Para obtener curvas de valoración con porciones lineales que puedan ser extrapoladas, los sistemas absorbentes deben cumplir la ley de Beer. Además, las absorbancias deben ser corregidas para los cambios en el volumen al multiplicar la absorbancia observada por $(V + v)/V$, donde V es el volumen original de la disolución y v es el volumen del titulante agregado. En algunos casos, se pueden obtener puntos finales adecuados aun para sistemas en los cuales no se cumple estrictamente la ley de Beer. Un cambio abrupto en la pendiente de las curvas de valoración señala la ubicación del volumen del punto final.

Instrumentación

Las valoraciones fotométricas son realizadas normalmente con un espectrofotómetro o un fotómetro que ha sido modificado de tal forma que el vaso de valoración se mantiene estacionario en la trayectoria de luz. Después de que el instrumento se ajusta a una longitud de onda adecuada o se coloca un filtro adecuado, se realiza el ajuste a 0%T de la forma normal. Con la radiación pasando a través de la disolución del analito hacia el detector, el instrumento es entonces ajustado a una lectura de absorbancia conveniente, al variar la intensidad de la fuente o la sensibilidad del detector. Normalmente no es necesario medir la absorbancia verdadera porque los valores relativos son adecuados para la detección del punto final. Los datos de la valoración se recolectan sin modificar los ajustes del instrumento. La potencia o energía de la fuente de radiación y la respuesta del detector deben permanecer constantes durante una valoración fotométrica. Con frecuencia se utilizan contenedores cilíndricos en las valoraciones fotométricas y es importante evitar el movimiento

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

[10]Para mayor información, véase J. B. Headridge, *Photometric Titrations*, Nueva York: Pergamon Press, 1961.

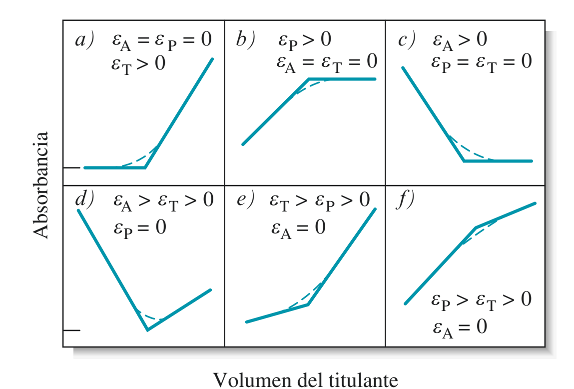


Figura 26.12 Curvas típicas de valoración fotométricas. Las absortividades molares de la sustancia valorada, del producto y del titulante son ε_s, ε_p y ε_t, respectivamente.

de la celda para que la longitud de la trayectoria de luz permanezca constante. En valoraciones fotométricas se han utilizado filtros para fotómetros y para espectrofotómetros.

Aplicaciones de las valoraciones fotométricas

Las valoraciones fotométricas suelen ser más exactas que las determinaciones fotométricas directas.

Las valoraciones fotométricas proporcionan a menudo resultados más exactos que una determinación fotométrica directa porque se utilizan los datos de varias mediciones para determinar el punto final.

Además, la presencia de otras especies químicas absorbentes puede no interferir, ya que solo se mide un cambio en la absorbancia.

Una ventaja de los puntos finales determinados a partir de segmentos lineales de curvas de valoración fotométricas es que los datos experimentales son recolectados lejos de la región del punto de equivalencia, donde la absorbancia cambia gradualmente. En consecuencia, la constante de equilibrio químico para la reacción necesita no ser tan grande como la requerida para una curva de valoración sigmoidal que depende de las observaciones cercanas al punto de equivalencia (por ejemplo, los puntos finales potenciométricos o de indicadores). Por la misma razón, las disoluciones más diluidas pueden ser valoradas utilizando detección fotométrica.

El punto final fotométrico ha sido aplicado a varios tipos de reacciones. Por ejemplo, la mayoría de los agentes oxidantes estándar tienen un espectro de absorción característico y, por lo tanto, produce puntos finales detectables fotométricamente. Aunque los ácidos o bases estándar no absorben radiación, la introducción de indicadores ácido/base permite las valoraciones fotométricas de neutralización. El punto final fotométrico ha sido empleado también como una gran ventaja en valoraciones con EDTA y otros agentes que forman complejos. La **figura 26.13** ilustra las aplicaciones de esta técnica a la valoración sucesiva de bismuto(III) y cobre(II). A 745 nm, los cationes, el reactivo y el complejo de bismuto formado no absorben radiación, pero el complejo de cobre sí lo hace. Por lo tanto, durante el primer segmento de la valoración cuando se forma el complejo bismuto-EDTA ($K_f = 6.3 \times 10^{22}$), la disolución no presenta absorbancia hasta que en esencia se ha titulado todo el bismuto. Con la primera formación del complejo de cobre ($K_f = 6.3 \times 10^{18}$) ocurre un aumento en la absorbancia. El aumento continúa hasta que se alcanza el punto de equivalencia del cobre. Las adiciones posteriores del titulante no provocan cambios adicionales en la absorbancia. Como resultado se obtienen dos puntos finales bien definidos, como muestra la figura 26.13.

El punto final fotométrico también ha sido adaptado a las valoraciones de precipitación. El producto sólido suspendido causa una disminución en la energía radiante de la fuente de luz al ser dispersado por las partículas del precipitado. El punto de equivalencia ocurre cuando el precipitado deja de formarse y la cantidad de luz que alcanza el detector se vuelve constante. Este tipo de detección de punto final es llamado **turbidimetría** porque la cantidad de luz que alcanza el detector es una medida de la **turbidez** de la disolución.

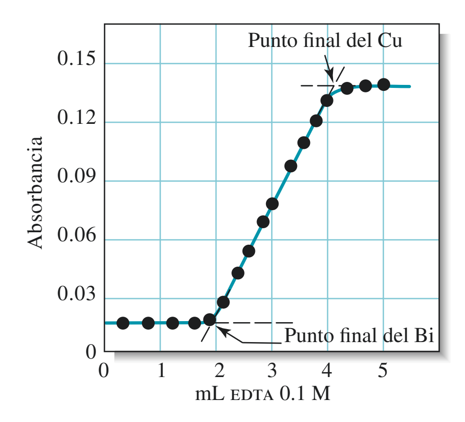


Figura 26.13 Curva da valoración fotométrica a 745 nm para 100 mL de una disolución de Bi^{3+} y Cu^{2+} 2.0×10^{-3} M. (Reimpreso con autorización de A. L. Underwood, *Anal. Chem.*, **1954**, *26*, 1322, DOI: 10.1021/ac60092a017. Derechos reservados de 1954 por la American Chemical Society.)



Resumen de hoja de cálculo En el capítulo 12 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, se exploran los métodos para tratamiento de datos obtenidos de valoraciones espectrofotométricas. Analizamos los datos de una valoración utilizando procedimientos de mínimos cuadrados y usamos los parámetros resultantes para calcular la concentración del analito.

26A.5 Estudios espectrofotométricos de iones complejos

La espectrofotometría es una herramienta valiosa para determinar la composición de iones complejos en disolución y para determinar sus constantes de formación. El poder de la técnica yace en el hecho de que las mediciones de la absorción cuantitativa pueden realizarse sin alterar el equilibrio químico bajo consideración. Aunque en varios estudios espectrofotométricos de sistemas complejos un reactante o un producto puede absorber radiación, también es posible investigar con éxito sistemas no absorbentes. Por ejemplo, la constante de composición y formación de un complejo de hierro(II) y un ligando no absorbente suelen ser frecuentemente determinados al medir la disminución en la absorbancia que ocurre cuando se mezclan las disoluciones del complejo absorbente 1,10-fenantrolina hierro(II) con varias cantidades del ligando no absorbente. El éxito de este enfoque depende de los valores bien conocidos de la constante de formación ($K_f = 2 \times 10^{21}$) y de la composición del complejo 1,10-fenantrolina(3:1) hierro(II).

La composición de un complejo en disolución puede ser determinada sin aislar realmente el complejo como un compuesto puro.

Las tres técnicas más comunes utilizadas para estudios de ion complejo son 1) el método de variaciones continuas, 2) el método de relación molar y 3) el método de relación de pendiente. A continuación ejemplificamos estos métodos para complejos ion metálico-ligando, pero los principios son extrapolables para otros tipos de complejos.

Método de variaciones continuas

En el método de variaciones continuas se mezclan las disoluciones del catión y el ligando de tal forma que el volumen total de moles de reactantes en cada mezcla es constante, pero la relación molar de reactantes varía sistemáticamente (por ejemplo, 1:9, 8:2, 7:3, y así sucesivamente). La absorbancia de cada disolución es entonces medida a una longitud de onda adecuada y es corregida por cualquier absorbancia atribuible a la mezcla si no ha ocurrido la reacción. La absorbancia corregida se grafica contra la fracción de volumen de un reactante, es decir, $V_M/(V_M + V_L)$, donde V_M es el volumen de la disolución del catión y V_L es el volumen de la disolución del ligando. La **figura 26.14** muestra una gráfica típica de variaciones continuas. Se observa un máximo (o mínimo si el complejo absorbe radiación menos que los reactantes) en la proporción de volumen V_M/V_L, correspondiente a la proporción combinada del ion metálico y del ligando en el complejo. En la figura 26.14, $V_M/(V_M + V_L)$ es 0.33, y $V_L/(V_M + V_L)$ es 0.66; por lo tanto, V_M/V_L es 0.33/0.66, lo cual sugiere que el complejo tiene la fórmula ML_2.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

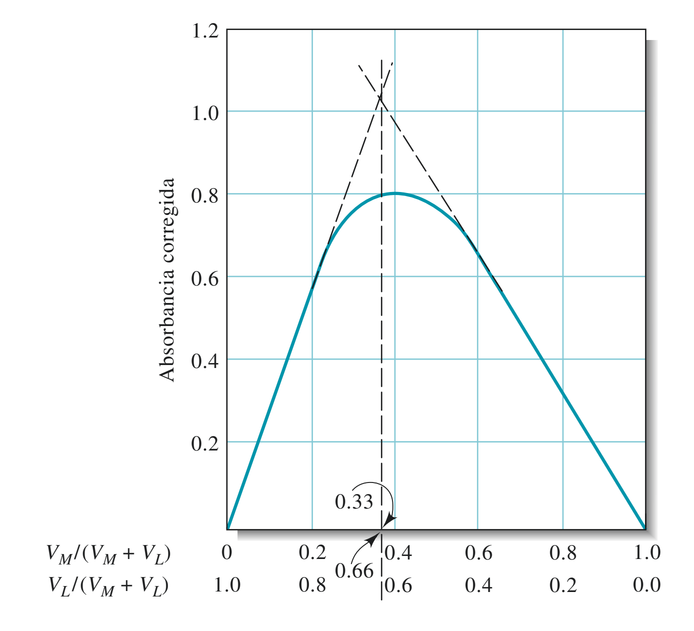
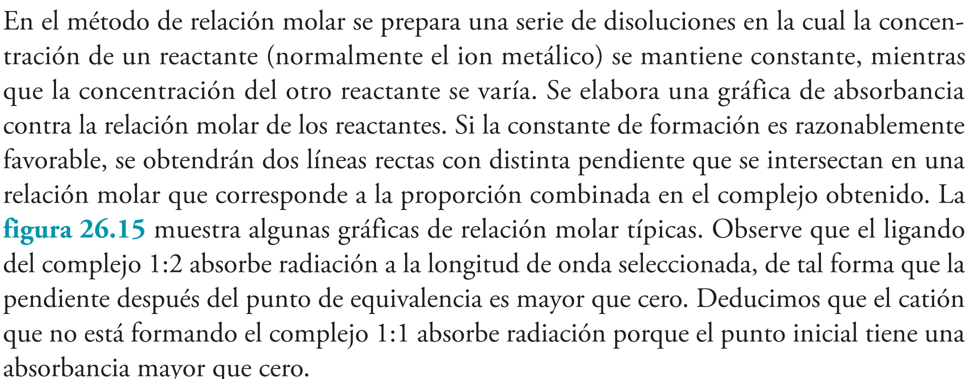


Figura 26.14 Gráfica de variación continua para el complejo 1:2 ML_2.

La curvatura de las líneas experimentales en la figura 26.14 es causada porque la reacción de formación del complejo no se completó. Una constante de formación para el complejo puede ser evaluada a partir de las mediciones de las desviaciones de las líneas rectas teóricas, las cuales representan la curva que resultaría si la reacción entre el ligando y el metal procediera hasta completarse.

Método de relación molar



En el método de relación molar se prepara una serie de disoluciones en la cual la concentración de un reactante (normalmente el ion metálico) se mantiene constante, mientras que la concentración del otro reactante se varía. Se elabora una gráfica de absorbancia contra la relación molar de los reactantes. Si la constante de formación es razonablemente favorable, se obtendrán dos líneas rectas con distinta pendiente que se intersectan en una relación molar que corresponde a la proporción combinada en el complejo obtenido. La **figura 26.15** muestra algunas gráficas de relación molar típicas. Observe que el ligando del complejo 1:2 absorbe radiación a la longitud de onda seleccionada, de tal forma que la pendiente después del punto de equivalencia es mayor que cero. Deducimos que el catión que no está formando el complejo 1:1 absorbe radiación porque el punto inicial tiene una absorbancia mayor que cero.

Las constantes de formación pueden ser evaluadas a partir de los datos en la porción de la curva de las gráficas de relación molar donde la reacción se ha completado en menor grado.

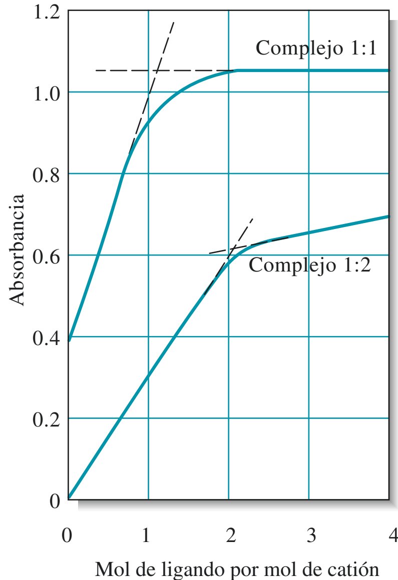


Figura 26.15 Gráficas de relación molar para un complejo 1:1 y otro 1:2. El complejo 1:2 es el más estable de los dos, lo cual es indicado por la mayor cercanía entre las líneas de la curva experimental y la curva extrapolada. Cuanto más cerca la curva esté de las líneas extrapoladas, tanto mayor es la constante de formación del complejo; a mayor desviación de las líneas rectas, menor es la constante de formación del complejo.

EJEMPLO 26.5

Derive las ecuaciones para calcular las concentraciones de equilibrio de todas las especies químicas en la reacción de formación del complejo 1:2 ilustrado en la figura 26.15.

Derivación

Se pueden escribir dos expresiones de balance de masa basadas sobre los datos preparatorios. Por lo tanto, para la reacción:

$$M + 2L \rightleftharpoons ML_2$$

podemos escribir:

$$c_M = [M] + [ML_2]$$

$$c_L = [L] + 2[ML_2]$$

donde c_M y c_L son las concentraciones molares de M y L antes de que ocurra la reacción. Para celdas de 1 cm, la absorbancia de la disolución es:

$$A = \varepsilon_M[M] + \varepsilon_L[L] + \varepsilon_{ML_2}(ML_2)$$

A partir de la gráfica de la relación molar, podemos ver que $\varepsilon_M = 0$. Los valores para ε_{ML} y ε_{ML_2} pueden obtenerse a partir de las dos porciones de línea recta de la curva. Con una o más mediciones de A en la región curva de la gráfica, se tienen suficientes datos disponibles para calcular las tres constantes de equilibrio químico y, por lo tanto, la constante de formación.

Una gráfica de relación molar puede revelar la formación gradual de dos o más complejos como cambios sucesivos en la pendiente si los complejos tienen diferentes absortividades molares y sus constantes de formación son suficientemente distintas una de la otra.

Método de relación de pendientes

El método de relación de pendientes es particularmente útil para complejos débiles, pero es aplicable solo a sistemas en los cuales se forma un solo complejo. El método supone 1) que la reacción de formación del complejo puede ser forzada a completarse mediante un gran exceso de cualquiera de los reactantes, 2) que la ley de Beer se cumple bajo estas circunstancias y 3) que solo el complejo absorbe radiación a la longitud de onda seleccionada.

Considere la reacción en la cual el complejo M_xL_y se forma mediante la reacción de x moles del catión M con y moles de un ligando L:

$$xM + yL \rightleftharpoons M_xL_y$$

Las expresiones de balance de masas para este sistema son:

$$c_M = [M] + x[M_xL_y]$$

$$c_L = [L] + y[M_xL_y]$$

donde c_M y c_L son las concentraciones molares analíticas de los dos reactantes. Ahora supongamos que, a concentraciones analíticas muy altas de L, el equilibrio químico es desplazado hacia la derecha y $[M] \ll x[M_xL_y]$. Bajo esta condición, la primera expresión de balance de masas se simplifica a:

$$c_M = x[M_xL_y]$$

Si el sistema obedece a la ley de Beer:

$$A_1 = \varepsilon b[M_xL_y] = \varepsilon bc_M/x$$

donde ε es la absortividad molar de M_xL_y y b es la longitud de la trayectoria de luz. Una gráfica de absorbancia como función de c_M es lineal cuando hay suficiente L presente para justificar el supuesto de que $[M] \ll x[M_xL_y]$. La pendiente de esta gráfica es entonces $\varepsilon b/x$.

Cuando c_M es muy grande, suponemos que $[L] \ll y[M_xL_y]$ y la segunda ecuación de balance de masas se simplifica a:

$$c_L = y[M_xL_y]$$

y

$$A_2 = \varepsilon b[M_xL_y] = \varepsilon bc_L/y$$

De nuevo, si nuestros supuestos son válidos, encontramos que una gráfica de A contra c_L es lineal a altas concentraciones de M. La pendiente de esta línea es $\varepsilon b/y$.

La relación de las pendientes de las dos líneas rectas da una relación combinada entre M y L:

$$\frac{\varepsilon b/x}{\varepsilon b/y} = \frac{y}{x}$$



Resumen de hoja de cálculo En el capítulo 12 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, investigamos el método de variaciones continuas utilizando las funciones de la pendiente y ordenada al origen y aprendemos a trazar gráficas en recuadro.

26B MÉTODOS FOTOMÉTRICOS Y ESPECTROFOTOMÉTRICOS AUTOMATIZADOS

El primer instrumento completamente automatizado para el análisis químico (el Technicon AutoAnalyzer®) salió al mercado en 1957. Este instrumento fue diseñado para satisfacer las necesidades de los laboratorios clínicos, donde se analizan rutinariamente muestras de sangre y orina para una docena o más de especies químicas. El número de este tipo de análisis demandado por la medicina moderna es enorme, por lo que es necesario mantener su costo a un nivel razonable. Estas dos consideraciones motivaron el desarrollo de sistemas analíticos que realicen muchos análisis de manera simultánea con una participación mínima de trabajo humano. El uso de instrumentos automáticos se ha extendido desde los laboratorios clínicos hasta los laboratorios para el control de procesos industriales y para la determinación rutinaria de un amplio espectro de especies químicas en el aire, agua, suelos y productos farmacéuticos y agrícolas. En la mayoría de estas aplicaciones, el paso de medición en el análisis se logra mediante la fotometría, la espectrofotometría o la fluorometría.

En la sección 8C, describimos varias técnicas automatizadas para el manejo de muestras, incluyendo métodos de flujo discreto y continuo. En esta sección exploramos la instrumentación y dos aplicaciones del análisis de inyección de flujo (FIA, por sus siglas en inglés) con detección fotométrica.

26B.1 Instrumentación

La **figura 26.16*a*** es un diagrama de flujo del más simple de todos los sistemas de inyección de flujo. En este ejemplo, se bombea directamente un reactivo colorimétrico para el ion cloruro mediante una bomba peristáltica, en una válvula que permite la inyección de muestras en la corriente de flujo. La muestra y el reactivo pasan entonces a través de una espiral, o asa de 50 cm, del reactor donde el reactivo es mezclado con la muestra y hace un producto de color por la secuencia de la reacción:

$$Hg(SCN)_2(ac) + 2Cl^- \rightleftharpoons HgCl_2(ac) + 2SCN^-$$
$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons \underset{\text{rojo}}{Fe(SCN)^{2+}}$$

De la espiral del reactor, la disolución pasa a un fotómetro de flujo equipado con un filtro de interferencia de 480 nm para mediciones de absorbancia.

La señal de salida de este sistema para una serie de estándares que contienen desde 5 hasta 75 ppm de cloruro se muestra en la figura 26.16*b*. Observe que se realizaron cuatro inyecciones de cada estándar para demostrar la reproducibilidad del sistema. Las dos

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

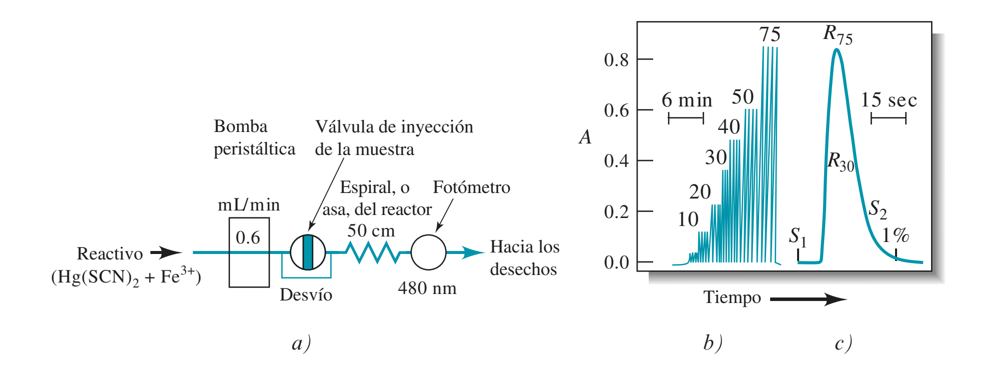


Figura 26.16 Determinación de cloruro mediante inyección de flujo: *a)* diagrama de flujo. *b)* Registro de lectura para corridas cuadruplicadas sobre estándares que contenían entre 5 a 75 ppm del ion cloruro. *c)* Barrido rápido de dos de los estándares para demostrar el bajo porcentaje de arrastre del analito (menos del 1%) de una corrida a otra. Observe que la marca del 1% corresponde al sitio donde la respuesta hubiera iniciado para una muestra inyectada en el tiempo S_2. (Reimpreso con autorización de E. H. Hansen y J. Ruzicka, *J. Chem. Educ.*, **1979**, *56*, 677, DOI: 10.1021/ed056p677. Derechos reservados de la American Chemical Society.)

curvas en la figura 26.16*c* son lecturas de barridos de alta velocidad de una de las muestras que contenían 30 ppm (R_{30}) y de otra que contenía 75 ppm (R_{75}) de cloruro. Estas curvas demuestran que la contaminación cruzada entre muestras sucesivas es mínima en este flujo no segmentado. Por lo tanto, menos del 1% del primer analito está presente en la celda de flujo después de 28 s, lapso de la siguiente inyección (S_2). Este sistema ha sido utilizado exitosamente para la determinación rutinaria del ion cloruro en aguas salobres y aguas residuales, así como en muestras de suero.

Sistema de transporte de la muestra y reactivo

Normalmente, en un análisis por inyección de flujo la disolución es bombeada en el sistema a través de una tubería flexible mediante una bomba peristáltica: un dispositivo en el cual un fluido (líquido o gas) es comprimido a través de una tubería de plástico por la acción de rodillos. La **figura 26.17** ilustra el principio de operación de la bomba peristáltica. El resorte de leva, o banda, comprime, en todo momento, la tubería contra dos o más de los rodillos, forzando una corriente continua de fluido a través de la tubería. Estas bombas generalmente tienen entre 8 y 10 rodillos, organizados en una configuración circular de tal forma que la mitad de ellos comprime la tubería en cualquier momento. Este diseño conduce a un flujo relativamente libre de pulsos. La velocidad del flujo es controlada por la velocidad del motor, la cual debe ser mayor que 30 rpm, y por el diámetro interno (d. i.) de la tubería. Una amplia variedad de tamaños de tuberías (d. i. = 0.25 a 4 mm) está disponible comercialmente y permite velocidades de flujo tan lentas como 0.0005 mL/min y tan rápidas como 40 mL/min. Los rodillos de una típica bomba peristáltica comercial son lo suficientemente grandes como para que puedan bombearse a la vez varios reactivos y flujos de muestras. Para inducir el flujo en sistemas de inyección de flujo, también se utilizan las bombas de jeringas y la electroósmosis. Los sistemas de inyección de flujo han sido miniaturizados a través del uso de capilares de sílice fusionados (d. i. = 25-100 μm) o mediante tecnologías de **laboratorio en un chip** (véase el artículo 8.1).

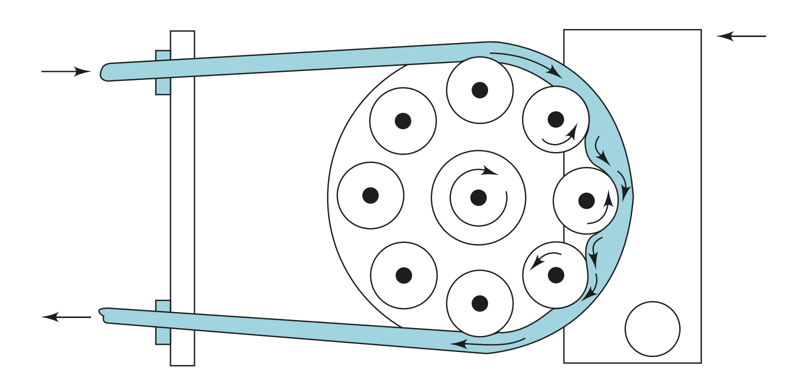


Figura 26.17 Diagrama que muestra un canal de una bomba peristáltica. Pueden colocarse varios tubos adicionales debajo de la que se muestra (debajo del plano del diagrama) para transportar múltiples canales de un reactivo o de una muestra. (Reimpreso de B. Karlberg y G. E. Pacey, *Flow Injection Analysis. A Practical Guide*, Nueva York: Elsevier, 1989, p. 34, con autorización de Elsevier.)

Inyectores de muestra y detectores

Los tamaños de muestra para un análisis por inyección de flujo varían entre 5 y 200 μL, siendo entre 10 y 30 μL los típicos para la mayoría de las aplicaciones. Para una determinación exitosa, es importante inyectar rápidamente la disolución de la muestra como un pulso de líquido; además, las inyecciones no deben alterar el flujo de la corriente transportadora. Los sistemas de inyección más útiles y convenientes están basados en asas o espirales de muestreo como los utilizados en cromatografía (véase, por ejemplo, la figura 33.6). El método de operación de una espiral de muestreo se ilustra en la figura 26.16*a*. Con la válvula de la espiral en la posición en la cual se muestra, los reactivos fluyen a través del desvío o derivación. Cuando una muestra ha sido inyectada en la espiral y la válvula se gira 90 grados, la muestra entra al flujo como una sola y bien definida zona. Para propósitos prácticos, el flujo a través del desvío se suspende con la válvula en esta posición porque el diámetro de la espiral de la muestra es significativamente mayor que el de la tubería del desvío.

Los analizadores de inyección de flujo pueden ser muy simples, consistiendo en una bomba, una válvula de inyección, una tubería de plástico y un detector. Los fotómetros de filtro y espectrofotómetros son los detectores más comunes.

Los detectores más comunes en un análisis de inyección de flujo son los espectrofotómetros, los fotómetros y los fluorómetros. También se han utilizado sistemas electroquímicos, refractómetros y espectrofotómetros de emisión y absorción atómicas.

Técnicas avanzadas de inyección de flujo[11]

Los métodos de inyección de flujo han sido utilizados para conseguir separaciones, valoraciones y métodos cinéticos. Además, se ha mostrado que otras variantes de inyección de flujo son útiles. Estas incluyen FIA de flujo inverso, FIA de inyección secuencial y tecnologías de laboratorio en una válvula.

Las separaciones por diálisis, por extracción de líquido/líquido y por difusión de gases pueden lograrse automáticamente con sistemas de inyección de flujo.

26B.2 Aplicación típica del análisis por inyección de flujo

La **figura 26.18** ilustra un sistema de inyección de flujo diseñado para la determinación espectrofotométrica automatizada de cafeína en preparaciones del fármaco ácido acetilsalicílico después de la extracción de cafeína en cloroformo. El disolvente cloroformo, después de ser enfriado en un baño de hielo para minimizar su evaporación, se mezcla con la corriente de muestra alcalina en un tubo en forma de “T” (véase el recuadro inferior). Después de pasar a través de una espiral de extracción de 2 m, la mezcla entra a un tubo separador en forma de “T”, la cual es bombeada diferencialmente de tal manera que alrededor del 35% de la fase orgánica que contiene la cafeína pasa a la celda de flujo; el 65% restante que acompaña la disolución acuosa que contiene el resto de la muestra es bombeado hacia el desecho. Para evitar la contaminación por agua de la celda de flujo, algunas fibras de teflón, las cuales no se humedecen con el agua, se trenzan en un hilo y son insertadas a la entrada del tubo en forma de “T”, de tal modo que forman una curvatura suave hacia abajo. El flujo de cloroformo sigue entonces esta curvatura hacia la celda del fotómetro donde se determina la concentración de cafeína basada en su pico o punto máximo de absorción a 275 nm. Los datos de salida del fotómetro son similares en apariencia a los mostrados en la figura 26.16*b*.

26C ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN INFRARROJA

La espectroscopia infrarroja es una herramienta poderosa para identificar compuestos orgánicos e inorgánicos puros porque, a excepción de las moléculas homonucleares como O_2, N_2 y Cl_2, todas las especies químicas moleculares absorben radiación infrarroja. Además, a excepción de las moléculas quirales en estado cristalino, cada compuesto molecular

[11]Para mayor información sobre los métodos FIA, véase D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6a. ed., Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007, pp. 933–941.

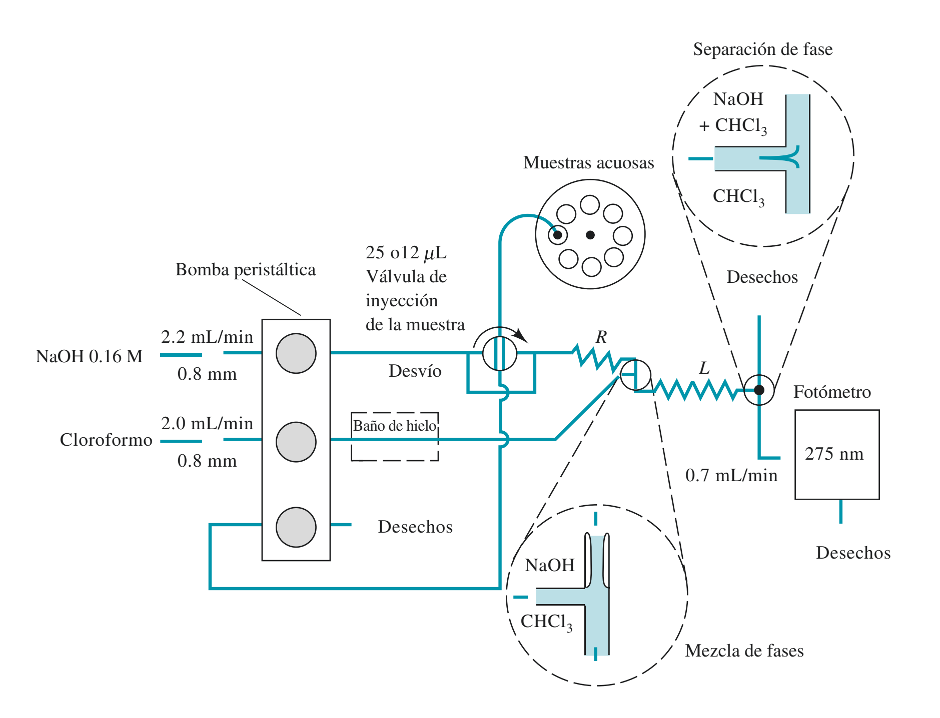


Figura 26.18 Aparato de inyección de flujo para la determinación de cafeína en preparaciones de ácido acetilsalicílico. Con la válvula rotada 90 grados, el flujo en el desvío es esencialmente cero debido a su pequeño diámetro. R y L son espirales de teflón con un diámetro interno de 0.8 mm; L tiene una longitud de 2 m, y la distancia desde el punto de inyección, a través de R, hacia el punto de mezclado es de 0.15 m. (Reimpreso a partir de B. Karlberg y S. Thelander, *Anal. Chem. Acta*, **1978**, *98*, 2, DOI: 10.1016/S0003-2670(01)83231-1 con autorización de Elsevier.)

tiene un espectro de absorción infrarroja único. Por lo tanto, una coincidencia exacta entre el espectro de un compuesto de estructura conocida y el espectro del analito identifica inequívocamente al analito.

La espectroscopia infrarroja es una herramienta menos satisfactoria para el análisis cuantitativo que sus análogas ultravioleta y visible, debido a la baja sensibilidad y a las frecuentes desviaciones a la ley de Beer. Además, las mediciones de absorbancia en la región infrarroja son considerablemente menos precisas. Sin embargo, en los casos en los que una precisión moderada es adecuada, la naturaleza única de los espectros infrarrojos proporciona un grado de selectividad en una medición cuantitativa que puede compensar esas características indeseables.[12]

26C.1 Espectros de absorción infrarroja

La energía de la radiación infrarroja puede excitar transiciones vibratorias y rotatorias, pero es insuficiente para excitar transiciones electrónicas. Como muestra la **figura 26.19**, el espectro infrarrojo presenta puntos máximos de absorción estrechos, con poca separación entre sí, que resultan de las transiciones entre los distintos niveles cuánticos vibratorios. Las variaciones en los niveles rotacionales también pueden dar lugar a una serie de puntos máximos para cada estado vibratorio. Sin embargo, con muestras líquidas o sólidas, la rotación es frecuentemente obstruida o prevenida, y los efectos de estos pequeños niveles de energía no son detectados. Por lo tanto, un espectro infrarrojo típico de un líquido, tal como el que se muestra en la figura 26.19, consiste en una serie de bandas de vibración.

El número de formas en que una molécula puede vibrar está relacionado con el número de átomos y, por lo tanto, con el número de enlaces que estas contienen. Aun para la molécula más simple, el número posible de vibraciones es grande. Por ejemplo, el *n*–butanal ($CH_3CH_2CH_2CHO$) tiene 33 modos vibratorios, la mayoría de ellos difiere entre sí en la energía. No todas estas vibraciones producen puntos máximos de infrarrojo, pero, como se muestra en la figura 26.19, el espectro del *n*-butanal es relativamente complejo.

La espectroscopia de absorción infrarroja ocurre no solo con moléculas orgánicas, sino también con complejos metálicos enlazados covalentemente, los cuales son por lo general

[12]Para una discusión detallada sobre espectroscopia infrarroja, véase N. B. Colthup, L. H. Daly y S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3a. ed., Nueva York: Academic Press, 1990.

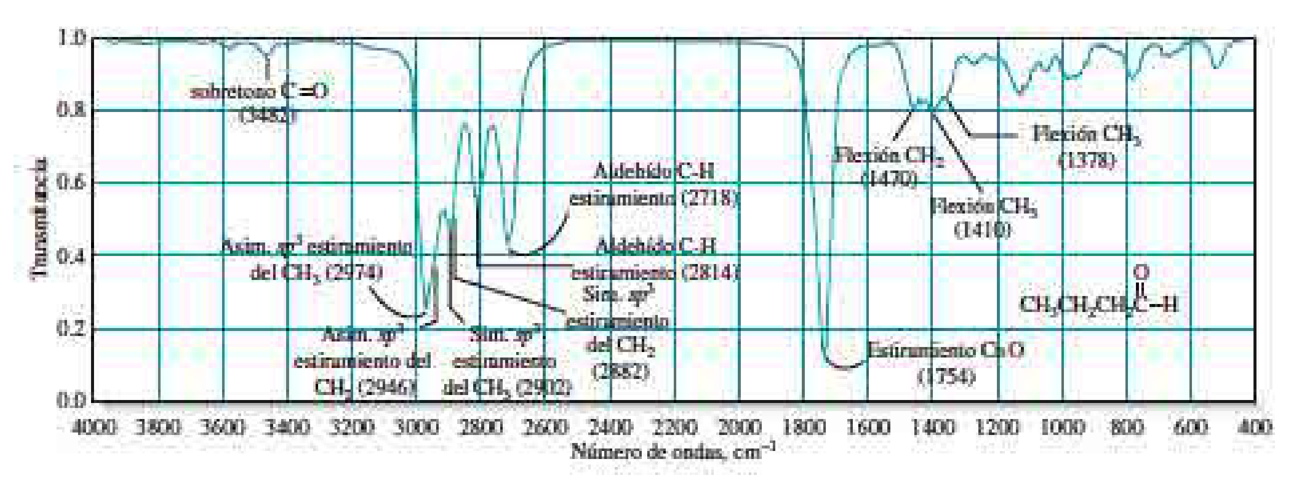


Figura 26.19 Espectro infrarrojo para el *n*-butanal (*n*-butiraldehído). La escala vertical se grafica como la transmitancia, como ha sido práctica común en el pasado. La escala horizontal es lineal en números de onda, lo cual es proporcional a la frecuencia y, por lo tanto, a la energía. La mayoría de los espectrómetros de IR modernos son capaces de proporcionar datos graficados como transmitancia o como absorbancia en el eje vertical y número de onda, o longitud de onda, en el eje horizontal. Los espectros de IR son graficados normalmente con la frecuencia en aumento de derecha a izquierda, lo cual es un artificio histórico. Los primeros espectrómetros de IR producían espectros con longitud de onda que aumentaba de izquierda a derecha, lo cual condujo a una escala de frecuencia auxiliar de derecha a izquierda. Observe que varias de las bandas han sido rotuladas con asignaciones de las vibraciones que producen las bandas. Datos obtenidos del Centro de Datos de Espectrometría de Masas del NIST, S. E. Stein, director, "Infrared Spectra", en *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database Number 69, P. J. Linstrom y W. G. Mallard, eds., Gaithersburg MD: Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de Estados Unidos, marzo del 2003 (http://webbook.nist.gov).

activos en la longitud de onda mayor de la región infrarroja. Los estudios de la luz infrarroja han proporcionado información importante sobre complejos de iones metálicos.



Modelo molecular del *n*-butanal.

26C.2 Instrumentos para espectrometría infrarroja

En los laboratorios modernos pueden encontrarse tres tipos de instrumentos infrarrojos: espectrómetros dispersivos (espectrofotómetros), espectrómetros de transformada de Fourier y fotómetros de filtro. Los dos primeros se utilizan para obtener espectros completos para una identificación cualitativa, mientras que los fotómetros de filtro están diseñados para trabajos cuantitativos. Los instrumentos de transformada de Fourier y los de filtro son instrumentos no dispersivos en el sentido en que ninguno de los dos utiliza una rejilla, o prisma, para dispersar la radiación en sus longitudes de onda componentes.[13]

Instrumentos dispersivos

Con una diferencia, los instrumentos infrarrojos dispersivos son similares en el diseño general a los espectrofotómetros de doble haz (en tiempo) mostrado en las figuras 25.20c. La diferencia yace en la ubicación del compartimento de la celda con respecto al monocromador. En los instrumentos ultravioleta/visible, las celdas están localizadas siempre entre el monocromador y el detector a fin de evitar la descomposición química, la cual puede ocurrir si las muestras son expuestas a la energía íntegra de una fuente ultravioleta o visible. La radiación infrarroja, en contraste, no es lo suficientemente energética para causar la fotodescomposición; por lo tanto, el compartimento de la celda puede estar localizado entre la fuente y el monocromador. Este arreglo es ventajoso porque cualquier radiación dispersada y generada en el compartimento de la celda es removida en su mayor parte por el monocromador.

Como mostramos en la sección 25A, los componentes de los instrumentos infrarrojos difieren considerablemente de aquellos instrumentos ultravioleta y visible. Por lo tanto, las

[13] Para una discusión acerca de los principios de espectroscopia de transformada de Fourier, véase D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6a. ed., Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007, pp. 439–447.

fuentes infrarrojas son sólidos calientes, en lugar de lámparas de deuterio o tungsteno; las rejillas infrarrojas son mucho más gruesas que aquellas requeridas para la radiación ultravioleta o para la visible, y los detectores infrarrojos responden al calor, en lugar de hacerlo a los fotones. Además, los componentes ópticos de los instrumentos infrarrojos están construidos a partir de sólidos pulidos, como el cloruro de sodio o el bromuro de potasio.

Espectrómetros de transformada de Fourier

Los espectrómetros de transformada de Fourier en el infrarrojo (FTIR, por sus siglas en inglés) ofrecen las ventajas de una alta sensibilidad, resolución y velocidad de recolección de datos (los datos de un espectro completo pueden obtenerse en 1 s o menos). En los primeros días de los FTIR, los instrumentos eran dispositivos muy grandes, intrincados y muy costosos, controlados por computadoras de laboratorio costosas. Desde la década de 1980, la instrumentación ha evolucionado y los precios de espectrómetros y computadoras han disminuido drásticamente. En la actualidad, los espectrómetros FTIR son comunes, habiendo reemplazado a los instrumentos dispersivos antiguos en la mayoría de los laboratorios.

❮ El espectrómetro FTIR es el tipo de espectrómetro de IR más común. La gran mayoría de los instrumentos infrarrojos vendidos actualmente son sistemas FTIR.

Los instrumentos de transformada de Fourier no contienen elementos dispersantes, y todas las longitudes de onda son detectadas y medidas simultáneamente utilizando un interferómetro de Michelson, como describimos en el artículo 25.7. Para separar las longitudes de onda es necesario modular la señal de la fuente y pasarla a través de la muestra en una forma tal que pueda ser registrada como un **interferograma**. El interferograma es entonces decodificado mediante una transformación de Fourier: una operación matemática que se efectúa convenientemente por el ordenador, la cual es en la actualidad una parte integral de todos los espectrómetros. Aunque la teoría matemática detallada de las mediciones con la transformada de Fourier está más allá del alcance de este libro, el tratamiento cualitativo presentado en el artículo 25.7 y en el artículo 26.1 le deben dar una idea sobre cómo se recolecta la señal de IR y cómo los espectros son extraídos a partir de los datos.

Un **interferograma** es un registro de la señal producida por un interferómetro de Michelson. La señal se analiza mediante un proceso matemático conocido como transformada de Fourier, a fin de producir un espectro de IR.

La **figura 26.20** es la fotografía de un espectrómetro FTIR típico de mesa. Se requiere de un ordenador personal para la recolección, análisis y presentación de los datos. El instrumento es relativamente económico (alrededor de 10,000 dólares estadounidenses), tiene una resolución mayor que 0.8 cm^{-1} y alcanza una relación señal-ruido de 8000 para mediciones de cinco segundos. El espectro medido aparece en la pantalla del ordenador, donde el *software* incluido permite varias opciones de desplegado de los datos (%T, A, enfoque, altura del pico o punto máximo y área debajo del punto máximo). El *software* contiene varias herramientas de procesamiento, como corrección de línea base o sustracción e interpretación de espectros. Una gran variedad de accesorios de muestreo permite la medición de muestras gaseosas, líquidas o sólidas, así como la implementación de técnicas como la reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés). Algunos espectrómetros FTIR de mesa contienen un ordenador incorporado para la recolección, análisis y presentación de datos. Estos instrumentos típicamente son menos flexibles en términos de *software*, modos de representación y almacenamiento de datos que las unidades con un ordenador separado.

Un instrumento para investigación de calidad puede costar más de 50,000 dólares estadounidenses; puede tener una resolución de 0.10 cm^{-1} o mejor y puede presentar una relación señal-ruido de 50,000 o mayor para periodos de medición de un minuto. Los espectrómetros de alta calidad para realizar investigaciones tienen múltiples intervalos de barrido (27,000 a 15 cm^{-1}) y una gran variedad de velocidades de barrido. Tienen una excelente precisión en el número de onda (0.01 cm^{-1}). Estos instrumentos diseñados para la investigación pueden acomodar varios modos de muestreo (sólidos, gases, líquidos, polímeros, reflectancia total atenuada, reflectancia difusa y accesorios de microscopio, entre otros). Normalmente, un instrumento para investigación se conecta a un ordenador independiente, lo cual proporciona varias ventajas. Puede instalarse el *software* y bases de datos de espectros deseados y utilizarlos para procesar los espectros obtenidos experimentalmente a fin de ajustarlos con los espectros conocidos en la base de datos. Además, un



Figura 26.20 Fotografía de un espectrómetro FTIR de mesa diseñado para estudiantes; necesita un ordenador portátil o uno de escritorio. Los espectros se registran en pocos segundos y se despliegan en la pantalla del ordenador para su observación e interpretación. (Cortesía de Thermo Fisher Scientific Inc.)

ordenador personal proporciona una flexibilidad considerable para archivar datos en CD o DVD, y si el ordenador está conectado a una red local, los espectros pueden ser enviados a colegas o colaboradores, y las actualizaciones del *software* pueden ser descargadas e instaladas cómodamente en el ordenador o espectrómetro.

Fotómetros de filtro

Los fotómetros infrarrojos diseñados para monitorizar la concentración de contaminantes en el aire (como monóxido de carbono, nitrobenceno, cloruro de vinilo, cianuro de hidrógeno y piridina) son utilizados frecuentemente para asegurarse de que cumplen las regulaciones establecidas por la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional de Estados Unidos (OSHA, por sus siglas en inglés). Existen filtros de interferencia disponibles, cada uno diseñado para la determinación de un contaminante específico. Estos filtros transmiten bandas estrechas de radiación en el intervalo de 3 a 14 μm. También existen espectrómetros no dispersivos para monitorizar flujos de gas para un solo componente.[14]

26C.3 Aplicaciones cualitativas de la espectrometría infrarroja

Un espectro de absorción infrarrojo, incluso uno de un compuesto relativamente simple, contiene a menudo un desconcertante arreglo de picos o puntos máximos y mínimos bien definidos. Los picos máximos útiles para la identificación de grupos funcionales se encuentran en la región de longitud de onda menor que los infrarrojos (entre 2.5 y 8.5 μm), donde las posiciones de los picos máximos son afectadas ligeramente por la estructura de carbono de la molécula. Esta región del espectro contiene gran cantidad de información relacionada con la composición general de la molécula investigada. La **tabla 26.5** proporciona las posiciones de los picos máximos característicos para algunos grupos funcionales comunes.[15]

La identificación de grupos funcionales en una molécula es en pocas ocasiones insuficiente como para identificar de modo positivo el compuesto, por lo que el espectro completo desde 2.5 hasta 15 μm debe compararse con aquellos de compuestos conocidos. Existen colecciones de espectros disponibles para este propósito.[16]

[14]Para mayor información, véase D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6a. ed., Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007, pp. 447–448.

15 Para información más detallada, véase R. M. Silverstein, F. X. Webster y D. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7a. ed., cap. 2, Nueva York: Wiley, 2005.

[16]Véase *Sadtler Standard Spectra*, Informatics/Sadtler Group, Bio-Rad Laboratories, Filadelfia, PA; C. J. Pouchert, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, 3a. ed., Milwaukee, WI: Aldrich Chemical, 1981; *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database Number 69, Gaithersburg, MD: Instituto Nacional de Estándares y Tecnología, 2008 (http://webbook.nist.gov).

ARTÍCULO 26.1

Producción de espectros con un espectrómetro FTIR

En el artículo 25.7 describimos los principios básicos de operación del interferómetro de Michelson y la función de la transformada de Fourier para producir un espectro de frecuencia a partir de un interferograma medido. La **figura 26A.1** muestra un diagrama óptico para un interferómetro de Michelson similar al del espectrómetro representado en la figura 26.20. El interferómetro es en realidad dos interferómetros paralelos: uno para modular la IR de la fuente antes de que pase a través de la muestra, y otro para modular la luz roja del láser de He-Ne para proporcionar una señal de referencia para la recolección de datos a partir del detector de IR. La salida del detector es digitalizada y almacenada en la memoria del ordenador del instrumento.

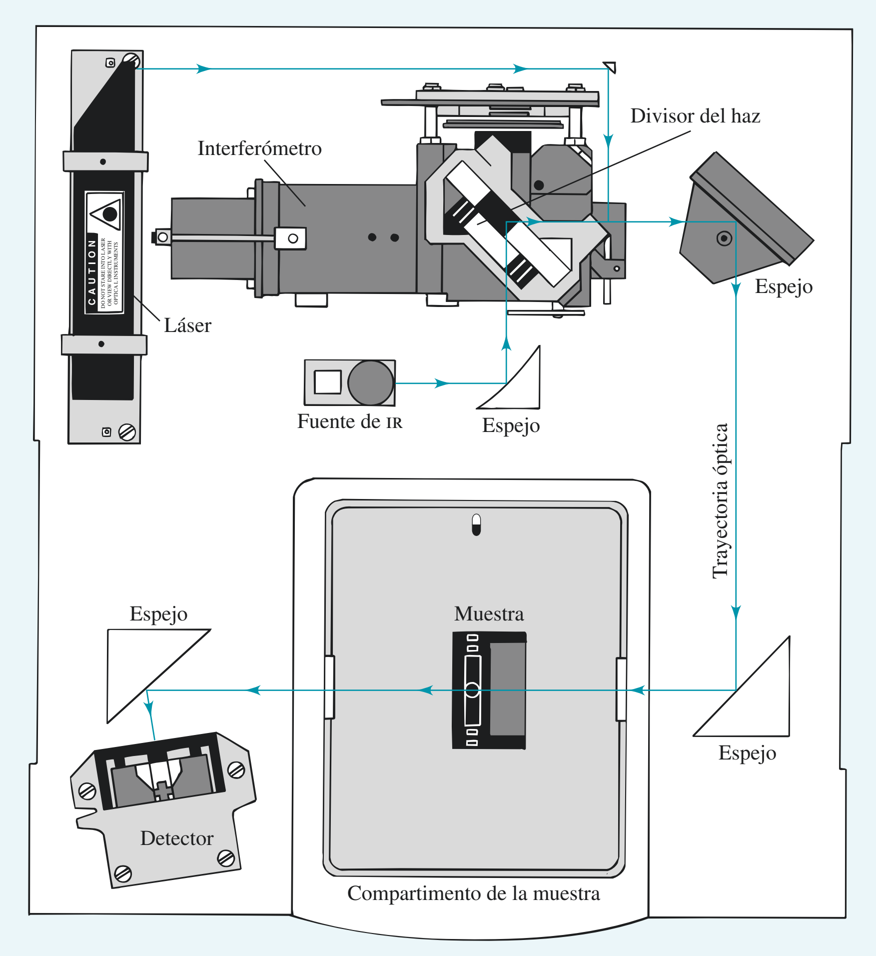


Figura 26A.1 Diagrama de instrumento para un espectrómetro de FTIR básico. La radiación de todas las frecuencias que proviene de la fuente de IR es reflejada en el interferómetro donde es modulada a través del espejo móvil del lado izquierdo. La radiación modulada es entonces reflejada en el lado derecho a través de la muestra en el compartimento inferior desde los dos espejos. Después de pasar a través de la muestra, la radiación alcanza al detector. Un sistema de recolección de datos unido al detector registra la señal y la almacena en la memoria del ordenador como un interferograma. (Reimpreso con autorización de Thermo Fisher Scientific.)

El primer paso en la producción de un espectro de IR es recolectar y almacenar en la celda de la muestra un interferograma de referencia sin muestra. Entonces, la muestra es colocada en la celda y se recolecta un segundo interferograma. La **figura 26A.2*a*** muestra un interferograma recolectado utilizando un espectrómetro de FTIR con cloruro de metileno, CH_2Cl_2, en la celda de la muestra. La transformada de Fourier es aplicada entonces a los dos interferogramas a fin de calcular el espectro de IR de la referencia y de la muestra. La relación entre los dos espectros puede calcularse para producir un espectro de IR del analito como el que se ilustra en la figura 26A.2*b*.

(continúa)

Observe que el espectro de IR del cloruro de metileno presenta poco ruido. Ya que un solo interferograma se puede obtener en uno o dos segundos, un periodo relativamente breve, se pueden obtener varios interferogramas y almacenarlos en la memoria del ordenador. Este proceso, el cual es a menudo llamado **promedio de la señal**, reduce el ruido en la señal resultante y mejora la relación señal-ruido del espectro, como se describe en el artículo 25.5 y se ilustra en la figura 25A.4. Esta capacidad para disminuir el ruido y velocidad junto con la ventaja de Fellgett y la ventaja de Jacquinot (véase el artículo 25.7) hace del espectrómetro de FTIR una herramienta excelente para una amplia gama de análisis cualitativos y cuantitativos.

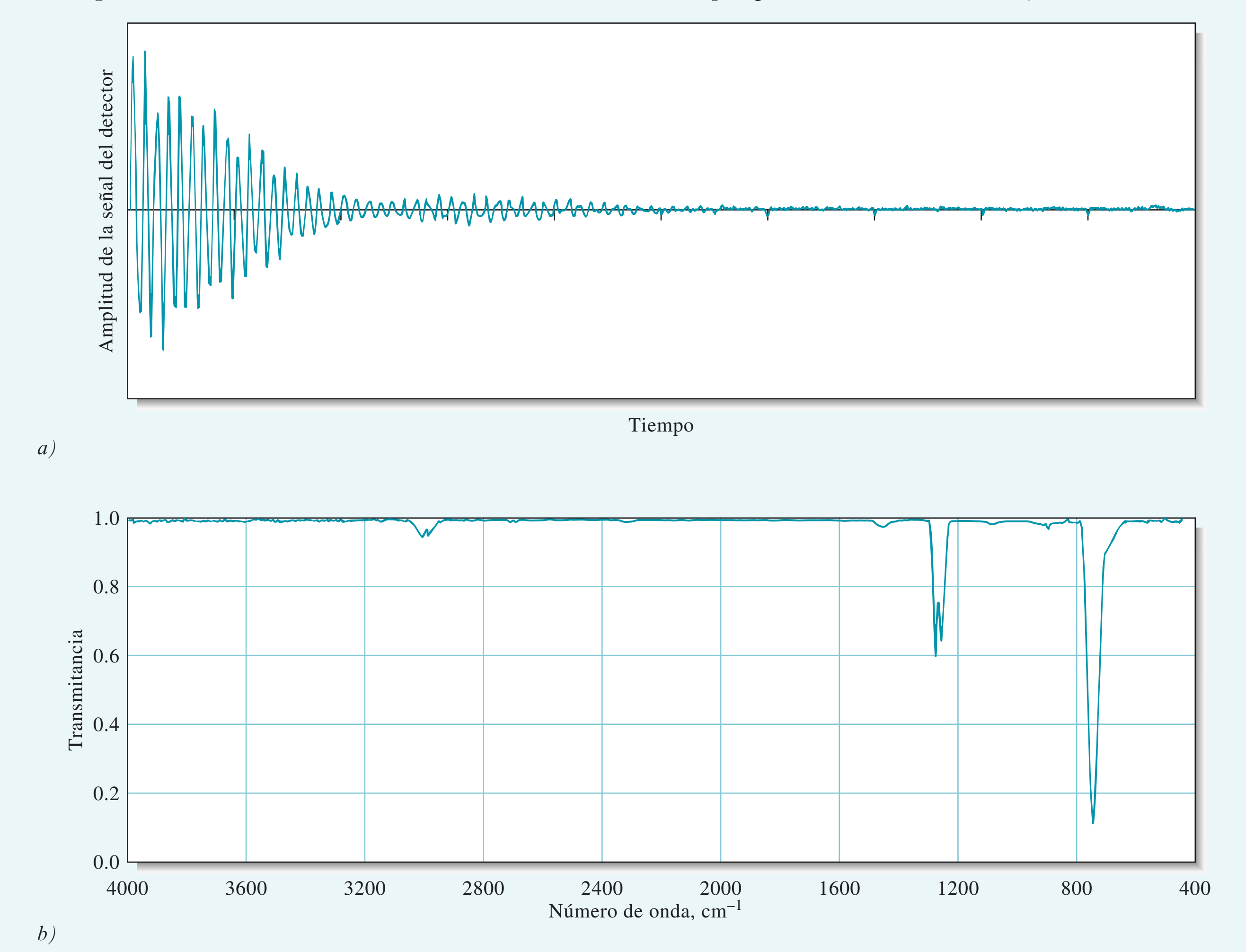


Figura 26A.2 *a)* Interferograma obtenido a partir de un espectrómetro de FTIR típico para el cloruro de metileno. La gráfica muestra la señal de salida del detector como una función del tiempo, o del desplazamiento del espejo móvil del interferómetro. *b)* Espectro de IR del cloruro de metileno producido por la transformada de Fourier de los datos en el inciso *a*. Observe que la transformada de Fourier toma la intensidad de la señal recolectada como una función del tiempo y produce la transmitancia como una función de la frecuencia después de la sustracción del interferograma de fondo y del escalamiento adecuado.

26C.4 Espectrometría infrarroja cuantitativa

Los métodos de absorción infrarroja cuantitativa difieren ligeramente de sus análogos ultravioleta y visible debido a la gran complejidad del espectro, a la cercanía de las bandas de absorción y a las capacidades de los instrumentos disponibles para mediciones en esta región del espectro.[17]

[17]Para una discusión más extensa sobre el análisis infrarrojo cuantitativo, véase A. L. Smith, en *Treatise on Analytical Chemistry*, 2a. ed., P. J. Elving, E. J. Meehan e I. M. Kolthoff, eds., parte I, vol. 7, pp. 415–456, Nueva York: Wiley, 1981.

TABLA 26.5

Algunas características de los picos de absorción infrarroja

Grupo funcional		Picos de absorción	
		Número de onda, cm^{-1}	Longitud de onda, μm
O—H	Alifáticos y aromáticos	3600–3000	2.8–3.3
NH_2	También secundarios y terciarios	3600–3100	2.8–3.2
C—H	Aromáticos	3150–3000	3.2–3.3
C—H	Alifáticos	3000–2850	3.3–3.5
C≡N	Nitrilo	2400–2200	4.2–4.6
C≡C—	Alquino	2260–2100	4.4–4.8
COOR	Éster	1750–1700	5.7–5.9
COOH	Ácido carboxílico	1740–1670	5.7–6.0
C═O	Aldehídos y cetonas	1740–1660	5.7–6.0
$CONH_2$	Amidas	1720–1640	5.8–6.1
C═C—	Alqueno	1670–1610	6.0–6.2
ϕ—O—R	Aromático	1300–1180	7.7–8.5
R—O—R	Alifático	1160–1060	8.6–9.4

Mediciones de la absorbancia

El uso de celdas o cubetas iguales o coincidentes para el disolvente y el analito es pocas veces práctico para las mediciones de infrarrojo porque es difícil obtener celdas con características idénticas de transmisión. Parte de esta dificultad resulta de la degradación de la transparencia de las ventanas de las celdas utilizadas para el análisis infrarrojo (normalmente de cloruro de sodio pulido) debida al uso, al daño por trazas de humedad en el ambiente y muestras. Además, las longitudes de trayectoria son difíciles de reproducir porque las celdas para infrarrojo suelen tener menos de 1 mm de grosor. Estas celdas tan estrechas son necesarias para permitir la transmisión de intensidades medibles de radiación infrarroja, a través de muestras puras o de disoluciones muy concentradas del analito. Las mediciones de muestras diluidas o aforadas de disoluciones del analito, como se realiza en la espectroscopia ultravioleta o visible, suelen ser difíciles porque existen muy pocos disolventes buenos que transmitan sobre regiones considerables del espectro de IR.

Por estas razones, con frecuencia se dispensa un absorbente de referencia en el trabajo infrarrojo cualitativo y la intensidad de la radiación que pasa a través de la muestra es comparada simplemente con aquella del haz no obstruido; de modo alterno, una placa de sal puede ser utilizada como referencia. En cualquier caso, la transmitancia resultante es a menudo menor que el 100%, aun en regiones del espectro donde la muestra es transparente por completo.

Aplicaciones de la espectroscopia infrarroja cuantitativa

La espectrofotometría infrarroja ofrece el potencial para determinar un número inusualmente grande de sustancias porque casi todas las especies químicas moleculares absorben radiación en la región de IR. Además, la unicidad de un espectro de IR proporciona un grado de especificidad que es igualado o superado por relativamente pocos de los otros métodos analíticos. Esta especificidad tiene una aplicación particular para el análisis de mezclas de compuestos orgánicos relacionados de manera estrecha.

La reciente proliferación de las regulaciones gubernamentales sobre los contaminantes atmosféricos ha demandado el desarrollo de métodos sensibles, rápidos y altamente específicos para una gran variedad de compuestos químicos. Los procedimientos de absorción de IR parecen cumplir estos requerimientos mejor que cualquier otra herramienta analítica.

La **tabla 26.6** ejemplifica la variedad de contaminantes atmosféricos que pueden ser determinados con un fotómetro de filtro simple, portátil, equipado con un filtro separado de interferencia para cada especie química del analito. De las más de 400 sustancias

TABLA 26.6

Ejemplos de análisis de vapor infrarrojo conforme a OSHA*

Compuestos	Exposición permitida, ppm†	Longitud de onda, μm	Concentración mínima detectable, ppm‡
Disulfuro de carbono	4	4.54	0.5
Cloropreno	10	11.4	4
Diborano	0.1	3.9	0.05
Etilendiamina	10	13.0	0.4
Cianuro de hidrógeno	4.7§	3.04	0.4
Metilmercaptano	0.5	3.38	0.4
Nitrobenceno	1	11.8	0.2
Piridina	5	14.2	0.2
Dióxido de azufre	2	8.6	0.5
Cloruro de vinilo	1	10.9	0.3

*Cortesía de The Foxboro Company, Foxboro, MA 02035.
†Límites de exposición para un promedio de 8 horas establecido por la OSHA en 1992–1993.
‡Para una celda de 20.25 m.
§Límite de exposición a corto plazo: 15 min tiempo promedio (ponderado) que no debe excederse en ningún momento durante un día laboral.

químicas para las cuales deben cumplirse los límites máximos permitidos por la OSHA, la mitad o más de ellos tienen una absorción característica que hace posible su determinación mediante fotometría o espectrofotometría infrarroja. Con tantos compuestos que absorben radiación es común observar puntos máximos que se superponen. A pesar de esta desventaja potencial, el método proporciona un nivel de selectividad moderadamente alto.



Localice en la red el libro NIST *Chemistry WebBook (libro Web de Química)* y busque el 1,3-dimetilbenceno. ¿Qué datos están disponibles para este compuesto en el sitio del NIST? Haga clic en el vínculo al espectro de IR y observe que hay varias versiones del espectro. ¿En qué se parecen y cómo se diferencian? ¿Dónde se obtuvo el espectro? Seleccione el espectro de fase gaseosa de resolución 2 cm^{-1}. Haga clic en View Image of Digitized Spectrum (Vista de la imagen digitalizada del espectro) e imprima una copia del espectro. Ahora, regrese al espectro de IR y a sus vínculos. En la fase gaseosa, seleccione el espectro de mayor resolución con la apodización en forma de vagón. Haga clic en la resolución deseada para cargar el espectro. Observe que este representa la absortividad molar contra el número de onda, mientras que el espectro anterior de menor resolución muestra la transmitancia contra el número de onda. ¿Cuáles son las mayores diferencias en los espectros que observa? ¿La mayor resolución proporciona información extra? ¿Cómo se puede utilizar la absortividad molar para el análisis cuantitativo? Intente con algunos otros compuestos y compare los espectros de baja resolución en fase de vapor con los espectros cuantitativos de alta resolución.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

26.1 Describa las diferencias entre los siguientes pares de términos y enliste las ventajas particulares de uno sobre el otro:

**a)* espectrofotómetros y fotómetros.
b) instrumentos de un haz y de dos haces para mediciones de la absorbancia.
**c)* espectrofotómetros convencionales y de arreglo de diodos.

26.2 ¿Cuál es el mínimo requerimiento necesario para obtener resultados reproducibles con un espectrofotómetro de un haz?

***26.3** ¿Qué variables experimentales deben ser controladas para asegurar la reproducibilidad de los datos de la absorbancia?

26.4 ¿Cuál(es) es(son) la(s) ventaja(s) del método de adición múltiple de estándar sobre el método de una sola adición de estándar?

***26.5** La absortividad molar para el complejo formado entre bismuto(III) y tiourea es 9.32×10^3 L cm^{-1} mol^{-1} a 470 nm. Calcule el intervalo de concentraciones permisible para el complejo si la absorbancia fuera no menor a 0.10 ni mayor a 0.90 cuando las mediciones se realizan en celdas de 1.00 cm.

26.6 La absortividad molar para disoluciones acuosas de fenol a 211 nm es de 6.17×10^3 L cm^{-1} mol^{-1}. Calcule el intervalo de concentraciones permitido de fenol si la transmitancia fuera menor que 85% y mayor que 7% cuando las mediciones se realizan en celdas de 1 cm.

***26.7** El logaritmo de la absortividad molar para acetona en etanol es 2.75 a 366 nm. Calcule el intervalo de concentraciones de acetona que pueden utilizarse si la absorbancia es mayor que 0.100 y menor que 2.000 con una celda de 1.50 cm.

26.8 El logaritmo de la absortividad molar del fenol en una disolución acuosa es de 3.812 a 211 nm. Calcule el intervalo de concentraciones de fenol que puede ser utilizado si la absorbancia fuera mayor que 0.150 y menor que 1.500 con una celda de 1.25 cm.

26.9 Un fotómetro con una respuesta lineal a la radiación da una lectura de 690 mV con un blanco en la trayectoria de luz y de 169 mV cuando el blanco es reemplazado por una disolución absorbente. Calcule:

***a)* la transmitancia y absorbancia de la disolución absorbente.

b) la transmitancia esperada si la concentración del absorbente es la mitad de la disolución original.

***c)* la transmitancia esperada si se duplica la trayectoria de luz a través de la disolución original.

26.10 Un fotómetro portátil con una respuesta lineal a la radiación registró 75.5 μA con una disolución del blanco en la trayectoria de luz. El reemplazo de la disolución del blanco con una disolución absorbente produjo una respuesta de 23.7 μA. Calcule

a) el porcentaje de transmitancia de la disolución muestra.

***b)* la absorbancia de la disolución muestra.

c) la transmitancia esperada para una disolución en la cual la concentración del absorbente es un tercio de la transmitancia de la disolución original de la muestra.

***d)* la transmitancia esperada para una disolución que tiene el doble de concentración que la disolución de la muestra.

26.11 Dibuje una curva de valoración fotométrica para la valoración de Sn^{2+} con MnO_4^-. ¿Qué color de radiación debe utilizarse para esta valoración? Explique su respuesta.

26.12 El hierro(III) reacciona con el ion tiocianato (SCN) para formar el complejo rojo, $Fe(SCN)^{2+}$. Dibuje una curva de valoración fotométrica para el Fe(III) con el ion tiocianato cuando se utiliza un fotómetro con un filtro verde para recolectar los datos. ¿Por qué se utiliza un filtro verde?

26.13 El ácido etilendiaminotetraacético desplaza al bismuto(III) del complejo que forma con la tiourea:

$$Bi(tu)_6^{3+} + H_2Y^{2-} \rightarrow BiY^- + 6tu + 2H^+$$

donde tu es la molécula de tiourea, $(NH_2)_2CS$. Prediga la forma de una curva de valoración fotométrica basada en este proceso, dado que el complejo Bi(III)/tiourea es la única especie química en el sistema que absorbe radiación a 465 nm, la longitud de onda seleccionada para la valoración.

26.14 Los siguientes datos (celdas de 1.00 cm) fueron obtenidos para la valoración espectrofotométrica de 10.00 mL de Pd(II) con M Nitroso R (O. W. Rollins y M. M. Oldham, *Anal. Chem.*, **1971**, *43*, 262, DOI: 10.1021/ac60297a026):

Volumen de Nitroso R, mL	A500
0	0
1.00	0.147
2.00	0.271
3.00	0.375
4.00	0.371
5.00	0.347
6.00	0.325
7.00	0.306
8.00	0.289

Calcule la concentración de la disolución de Pd(II), dado que la relación ligando-catión en el producto de color es 2:1.

26.15 Una muestra de 4.97 g de petróleo fue descompuesta por calcinación húmeda y posteriormente aforada a 500 mL en un matraz volumétrico. El contenido de cobalto se determinó al tratar alícuotas de 25.00 mL de esta disolución diluida de la siguiente forma:

Volumen del reactivo			
Co(II), 3.00 ppm	Ligando	H_2O	Absorbancia
0.00	20.00	5.00	0.398
5.00	20.00	0.00	0.510

Suponga que el quelato Co(II)/ligando cumple la ley de Beer y calcule el porcentaje de cobalto en la muestra original.

***26.16** El hierro(III) forma un complejo con un ion tiocianato que tiene la fórmula $Fe(SCN)^{2+}$. El complejo tiene una absorción máxima a 580 nm. Una muestra de agua de

	Volúmenes, mL					
Muestra	Volumen de la muestra	Agente oxidante	Fe(II) 2.75 ppm	KSCN 0.050 M	H_2O	Absorbancia, 580 nm (celdas de 1.00 cm)
1	50.00	5.00	5.00	20.00	20.00	0.549
2	50.00	5.00	0.00	20.00	25.00	0.231

pozo fue ensayada de acuerdo con el esquema anterior. Calcule la concentración de hierro en partes por millón.

26.17 A. J. Mukhedkar y N. V. Deshpande (*Anal. Chem.*, **1963**, *35*, 47, DOI: 10.1021/ac60194a014) reportaron una determinación simultánea para cobalto y níquel basados en la absorción de sus complejos 8-quinolinol. Las absortividades molares (L mol^{-1} cm^{-1}) son $\varepsilon_{Co} = 3529$ y $\varepsilon_{Ni} = 3228$ a 365 nm y $\varepsilon_{Co} = 428.9$ y $\varepsilon_{Ni} = 0$ a 700 nm. Calcule las concentraciones de níquel y cobalto en cada una de las siguientes disoluciones (celdas de 1.00 cm):

Disolución	A_{365}	A_{700}
1	0.617	0.0235
2	0.755	0.0714
3	0.920	0.0945
4	0.592	0.0147
5	0.685	0.0540

***26.18** Los datos de absortividad molar para los complejos de cobalto y níquel con 2,3-quinoxalinoditiol son $\varepsilon_{Co} = 36\,400$ y $\varepsilon_{Ni} = 5520$ a 510 nm y $\varepsilon_{Co} = 1240$ y $\varepsilon_{Ni} = 17\,500$ a 656 nm. Una muestra de 0.425 g fue disuelta y aforada a 50.0 mL. Una alícuota de 25.0 mL fue tratada para eliminar interferencias; después de la adición de 2,3-quinoxalinoditiol, el volumen fue ajustado a 50.0 mL. Esta disolución tiene una absorbancia de 0.446 a 510 nm y 0.326 a 656 nm en una celda de 1.00 cm. Calcule la concentración en partes por millón de cobalto y níquel en la muestra.

26.19 El indicador HIn tiene una constante acidez de 4.80×10^{-6} a temperaturas ordinarias. Los datos de la absorbancia que son presentados a continuación son de disoluciones 8.00×10^{-5} M del indicador medidas en celdas de 1.00 cm en medios fuertemente ácidos y fuertemente alcalinos:

	Absorbancia	
λ, nm	**pH 1.00**	**pH 13.00**
420	0.535	0.050
445	0.657	0.068
450	0.658	0.076
455	0.656	0.085
470	0.614	0.116
510	0.353	0.223
550	0.119	0.324
570	0.068	0.352
585	0.044	0.360
595	0.032	0.361
610	0.019	0.355
650	0.014	0.284

Estime la longitud de onda a la cual la absorción del indicador se vuelve independiente del pH (es decir, el punto isosbéstico).

26.20 Calcule la absorbancia (celdas de 1.00 cm) a 450 nm de una disolución en la cual la concentración molar total del indicador descrito en el problema 26.19 es 8.00×10^{-5} M y el pH es **a)* 4.92, *b)* 5.46, **c)* 5.93 y *d)* 6.16.

***26.21** ¿Cuál es la absorbancia a 595 nm (celdas de 1.00 cm) de una disolución 1.25×10^{-4} M del indicador del problema 26.19 y tiene un pH de *a)* 5.30, *b)* 5.70 y *c)* 6.10?

26.22 Se prepararon varias disoluciones de disoluciones amortiguadores del indicador del problema 26.19 a una concentración 1.00×10^{-4} M. Los datos de absorbancia (celdas de 1.00 cm) son:

Disolución	A_{450}	A_{595}
*A	0.344	0.310
B	0.508	0.212
*C	0.653	0.136
D	0.220	0.380

Calcule el pH de cada disolución.

26.23 Construya un espectro de absorción para una disolución 7.00×10^{-5} M del indicador del problema 26.19 cuando las mediciones se realizaron con celdas de 1.00 cm y

a) $\frac{[HIn]}{[In^-]} = 3$

b) $\frac{[HIn]}{[In^-]} = 1$

c) $\frac{[HIn]}{[In^-]} = \frac{1}{3}$

26.24 Las disoluciones de P y Q cumplen individualmente la ley de Beer a lo largo de un gran intervalo de concentración. Los datos espectrales para estas especies químicas en celdas de 1.00 cm son:

	Absorbancia	
λ, nm	**8.55×10^{-5} M P**	**2.37×10^{-4} M Q**
400	0.078	0.500
420	0.087	0.592
440	0.096	0.599
460	0.102	0.590
480	0.106	0.564
500	0.110	0.515
520	0.113	0.433
540	0.116	0.343
580	0.170	0.170
600	0.264	0.100
620	0.326	0.055
640	0.359	0.030
660	0.373	0.030
680	0.370	0.035
700	0.346	0.063

a) Grafique un espectro de absorción para una disolución 6.45×10^{-5} M en P y 3.21×10^{-4} M en Q.

b) Calcule la absorbancia (celdas de 1.00 cm) a 440 nm de una disolución 3.86×10^{-5} M en P y 5.37×10^{-4} M en Q.

c) Calcule la absorbancia (celdas de 1.00 cm) a 620 nm de una disolución 1.89×10^{-4} M en P y 6.84×10^{-4} M en Q.

26.25 Utilice los datos del problema 26.24 para calcular la concentración molar de P y Q en cada una de las siguientes disoluciones:

	A_{440}	A_{620}
**a)*	0.357	0.803
b)	0.830	0.448
**c)*	0.248	0.333
d)	0.910	0.338
**e)*	0.480	0.825
f)	0.194	0.315

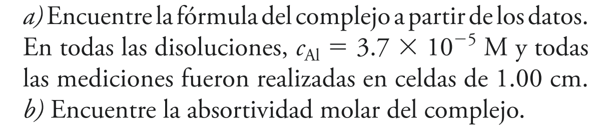
26.26 Una disolución estándar fue puesta en disoluciones apropiadas para dar las concentraciones de hierro mostradas en la siguiente tabla. El complejo 1,10,fenantrolinahierro(II) se formó en alícuotas de 25.0 mL de estas disoluciones, cada una de las cuales fue aforada a 50.00 mL (véase la lámina a color 15 del material de apoyo al final del libro). Las absorbancias en la tabla (celdas de 1.00 cm) fueron registradas a 510 nm.

Concentración de Fe(II) en la disolución original, ppm	A_{510}
4.00	0.160
10.0	0.390
16.0	0.630
24.0	0.950
32.0	1.260
40.0	1.580

a) Grafique una curva de calibración a partir de estos datos.
**b)* Utilice el método de mínimos cuadrados para encontrar una ecuación que relacione la absorbancia y la concentración de hierro(II).
**c)* Calcule la desviación estándar de la pendiente y de la ordenada al origen.

26.27 El método desarrollado en el problema 26.26 fue utilizado para determinación rutinaria de hierro en alícuotas de 25.0 mL de aguas subterráneas. Exprese la concentración (como ppm de Fe) en muestras que producen los siguientes datos de la absorbancia (celdas de 1.00 cm). Calcule la desviación estándar relativa del resultado. Repita los cálculos suponiendo que los datos de la absorbancia son las medias de tres mediciones.
a) 0.143
b) 0.675
c) 0.068
d) 1.009
e) 1.512
f) 0.546

***26.28** La sal de sodio del ácido 2-quinizarinsulfónico (NaQ) forma un complejo con Al^{3+} que absorbe fuertemente radiación a 560 nm.[18] Los datos recolectados bajo este sistema se muestran en la siguiente tabla.


a) Encuentre la fórmula del complejo a partir de los datos. En todas las disoluciones, $c_{Al} = 3.7 \times 10^{-5}$ M y todas las mediciones fueron realizadas en celdas de 1.00 cm.
b) Encuentre la absortividad molar del complejo.

c_Q, M	A_{560}
1.00×10^{-5}	0.131
2.00×10^{-5}	0.265
3.00×10^{-5}	0.396
4.00×10^{-5}	0.468
5.00×10^{-5}	0.487
6.00×10^{-5}	0.498
8.00×10^{-5}	0.499
1.00×10^{-4}	0.500

26.29 Los siguientes datos fueron obtenidos en una investigación de relación de pendientes del complejo formado entre el Ni^{2+} y el ácido 1-ciclopenteno-1-ditiocarboxílico (CDA). Las mediciones fueron realizadas a 530 nm en celdas de 1.00 cm.

$c_{CDA} = 1.00 \times 10^{-3}$ M		$c_{Ni} = 1.00 \times 10^{-3}$ M	
c_{Ni}, M	A_{530}	c_{CDA}, M	A_{530}
5.00×10^{-6}	0.051	9.00×10^{-6}	0.031
1.20×10^{-5}	0.123	1.50×10^{-5}	0.051
3.50×10^{-5}	0.359	2.70×10^{-5}	0.092
5.00×10^{-5}	0.514	4.00×10^{-5}	0.137
6.00×10^{-5}	0.616	6.00×10^{-5}	0.205
7.00×10^{-5}	0.719	7.00×10^{-5}	0.240

a) Determine la fórmula del complejo. Utilice mínimos cuadrados para analizar los datos.
b) Encuentre la absortividad molar del complejo y su incertidumbre.

26.30 Los siguientes datos de absorción fueron registrados a 390 nm en celdas de 1.00 cm para un estudio de variación continua del producto de color formado entre Cd^{2+} y el agente R formador de complejos.

	Volumen de reactivos, mL		
Disolución	$c_{Cd} = 1.25 \times 10^{-4}$ M	$c_R = 1.25 \times 10^{-4}$ M	A_{390}
0	10.00	0.00	0.000
1	9.00	1.00	0.174
2	8.00	2.00	0.353
3	7.00	3.00	0.530
4	6.00	4.00	0.672
5	5.00	5.00	0.723
6	4.00	6.00	0.673
7	3.00	7.00	0.537
8	2.00	8.00	0.358
9	1.00	9.00	0.180
10	0.00	10.00	0.000

a) Encuentre la relación ligando/metal en el producto.

[18] E. G. Owens y J. H. Yoe, *Anal. Chem.*, **1959**, *31*, 384, DOI: 10.1021/ac60147a016.

b) Calcule un valor promedio para la absortividad molar del complejo y su incertidumbre. Suponga que en las partes lineales de la gráfica todo el metal está formando el complejo.

c) Calcule K_f para el complejo utilizando la proporción estequiométrica determinada en el inciso *a* y los datos de absorción en el punto de intersección de las dos líneas extrapoladas.

26.31 El paladio(II) forma un complejo de color intenso a pH 3.5 con arsenazo III a 660 nm.[19] Un meteorito fue pulverizado en un molino de bolas y el polvo resultante fue digerido con varios ácidos fuertes minerales. La disolución resultante fue evaporada hasta ser secada, disuelta en ácido clorhídrico diluido y separada de los interferentes mediante cromatografía de intercambio iónico (véase la sección 33D). La disolución resultante que contiene una cantidad desconocida de Pd(II) fue entonces diluida a 50.00 mL con una disolución amortiguadora a pH 3.5. Alícuotas de 10 mL de esta disolución del analito fueron entonces transferidas a seis matraces volumétricos de 50 mL. Se preparó una disolución estándar de Pd(II) 1.00×10^{-5} M. Los volúmenes de la disolución estándar mostrados en la tabla fueron agregados en los matraces volumétricos junto con 10.00 mL de arsenazo III 0.01 M. Cada disolución fue entonces diluida a 50.00 mL y la absorbancia de cada disolución fue medida a 660 nm en celdas de 1.00 cm.

Volumen de la disolución estándar, mL	A_{660}
0.00	0.209
5.00	0.329
10.00	0.455
15.00	0.581
20.00	0.707
25.00	0.833

a) Introduzca los datos en una hoja de cálculo y construya una gráfica de adiciones de estándar.

b) Determine la pendiente y la ordenada al origen de la línea.

c) Determine la desviación estándar de la pendiente y de la ordenada origen.

d) Calcule la concentración de Pd(II) en la disolución del analito.

e) Encuentre la desviación estándar de la concentración medida.

26.32 El mercurio(II) forma un complejo 1:1 con el cloruro de 2,3,5-trifenil tetrazolio (TTC, por sus siglas en inglés) que presenta un máximo de absorción a 225 nm.[20] El mercurio(II) en una muestra de suelo fue extraído en un disolvente orgánico que contenía un exceso de TTC y la disolución resultante fue diluida a 100.0 mL en un matraz volumétrico. Alícuotas de cinco mililitros de la disolución del analito fueron entonces transferidas a seis matraces volumétricos de 25 mL. Se preparó una disolución estándar de Hg(II) 5.00×10^{-6} M. Los volúmenes de la disolución estándar mostrados en la tabla fueron agregados en los matraces volumétricos y cada disolución fue diluida a 25.00 mL. La absorbancia de cada disolución fue medida a 255 nm en celdas de cuarzo de 1.00 cm.

Volumen de la disolución estándar, mL	A_{255}
0.00	0.582
2.00	0.689
4.00	0.767
6.00	0.869
8.00	1.009
10.00	1.127

a) Introduzca los datos en una hoja de cálculo y construya una gráfica de adiciones de estándar.

b) Determine la pendiente y la ordenada al origen de la línea.

c) Determine la desviación estándar de la pendiente y la ordenada al origen.

d) Calcule la concentración de Hg(II) en la disolución del analito.

e) Encuentre la desviación estándar de la concentración medida.

***26.33** Estime las frecuencias de la absorción máxima en el espectro de IR del cloruro de metileno mostrado en la figura 26A.2. A partir de estas frecuencias, asigne las vibraciones moleculares del cloruro de metileno a cada una de las bandas. Observe que algunas de las frecuencias de los grupos que necesitará no están enlistadas en la tabla 26.5, por lo que tendrá que buscarlas en otro sitio.

26.34 **Desafío:** *a)* Demuestre que la constante general de formación para el complejo ML_n es:

$$K_f = \frac{\left(\dfrac{A}{A_{extr}}\right)c}{\left[c_M - \left(\dfrac{A}{A_{extr}}\right)c\right]\left[c_L - n\left(\dfrac{A}{A_{extr}}\right)c\right]^n}$$

donde A es la absorbancia experimental a un valor dado en el eje x en una gráfica de variaciones continuas, A_{extr} es la absorbancia determinada a partir de las líneas extrapoladas correspondientes al mismo punto sobre el eje x, c_M es la concentración molar analítica del ligando, c_L es la concentración molar analítica del metal y n es la proporción ligando-metal en el complejo.[21]

b) ¿Bajo qué supuestos es válida la ecuación?

c) ¿Qué es c?

d) Discuta las implicaciones de la ocurrencia del máximo en una gráfica de variaciones continuas a un valor de menos de 0.5.

[19] J. G. Sen Gupta, *Anal. Chem.*, **1967**, *39*, 18, DOI: 10.1021/ac60245a029.

[20] M. Kamburova, *Talanta.*, **1993**, *40*(5), 719, DOI: 10.1016/0039-9140(93)80285-y.

[21] J. Inczédy, *Analytical Applications of Complex Equilibria*, Nueva York: Wiley, 1976.

e) Utilizando el método de variaciones continuas, Calabrese y Khan[22] caracterizaron el complejo formado entre I_2 y I^-. Combinaron disoluciones de I_2 y I^- 2.60×10^{-4} M en la forma normal para obtener el siguiente conjunto de datos. Utilice los datos para encontrar la composición del complejo I_2/I^-.

$V(I_2$ disoln), mL	A_{350}
0.00	0.002
1.00	0.121
2.00	0.214
3.00	0.279
4.00	0.312
5.00	0.325
6.00	0.301
7.00	0.258
8.00	0.188
9.00	0.100
10.00	0.001

[22]V. T. Calabrese y A. Khan, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 1287, DOI: 10.1021/jp992847r.

f) La gráfica de variaciones continuas parece ser asimétrica. Consulte el artículo de Calabrese y Khan y explique esta asimetría.

g) Utilice la ecuación del inciso *a* para determinar la constante de formación del complejo para cada uno de los tres puntos centrales de la gráfica de variaciones continuas.

h) Explique cualquier tendencia en los tres valores de la constante de formación en términos de la asimetría de la gráfica.

i) Encuentre la incertidumbre en la constante de formación determinada por este método.

j) ¿Cuál es el efecto, si hay alguno, que tiene la constante de formación sobre la habilidad para determinar la composición del complejo utilizando el método de variaciones continuas?

k) Discuta las diversas ventajas y obstáculos potenciales de utilizar el método de las variaciones continuas como un método general para determinar la composición y la constante de formación de un compuesto complejo.



CAPÍTULO 27 Espectroscopia de fluorescencia molecular



Dr. Gopal Murti/Science Photo Library/Photo Researchers, Inc.

La fotografía es una micrografía de luz inmunofluorescente de células cancerosas HeLa. La célula en el centro de la fotografía está en la etapa de profase del ciclo mitótico de división celular. Los cromosomas se han condensado antes de dividirse para formar dos núcleos. Las células están teñidas para evidenciar los microfilamentos de actina y los microtúbulos del citoesqueleto, que aparecen como estructuras filamentosas que rodean el núcleo celular. Los núcleos de las células se visualizan exponiendo las células a anticuerpos fluorescentes de estructuras específicas, los cuales se preparan uniendo covalentemente moléculas fluorescentes a los anticuerpos ordinarios. Los anticuerpos se acumulan en el núcleo por lo que al ser expuestos a radiación UV, brillan, como se muestra en la fotografía. Una química similar se utiliza en el inmunoensayo de fluorescencia descrito en el artículo 11.2.

La fluorescencia es un proceso de fotoluminiscencia en el que los átomos o moléculas son excitados por absorción de radiación electromagnética (recuerde la figura 24.6). Las especies excitadas se relajan posteriormente hacia el estado basal, cediendo el exceso de energía en forma de fotones. Una de las características más interesantes de la fluorescencia molecular es su sensibilidad inherente, la cual es comúnmente de uno a tres órdenes de magnitud mejor que la de la espectroscopia de absorción. De hecho, se han detectado moléculas sencillas de especies seleccionadas por espectroscopia de fluorescencia en condiciones controladas. Otra ventaja de los métodos fluorescentes es su amplio intervalo de concentración lineal, el cual es significativamente mayor que en la espectroscopia de absorción. Sin embargo, los métodos fluorescentes son mucho menos aplicables que los métodos de absorción debido al bajo número de sistemas químicos que muestran fluorescencia apreciable. La fluorescencia también está sujeta a muchas más interferencias ambientales que los métodos de absorción. En este capítulo se consideran algunos de los aspectos más importantes de los métodos de fluorescencia molecular.[1]

27A TEORÍA DE LA FLUORESCENCIA MOLECULAR

La fluorescencia molecular se mide excitando una muestra a una longitud de onda de absorción, también llamada longitud de onda de excitación, y midiendo la emisión a una longitud de onda mayor llamada longitud de onda de emisión o de fluorescencia. Por ejemplo, la forma reducida de la coenzima dinucleótido de nicontinamida y adenina (NADH, por sus siglas en inglés) absorbe radiación a 340 nm, y la molécula emite radiación en forma de fotoluminiscencia con un máximo de emisión de 465 nm.

La emisión de fluorescencia ocurre en 10^{-5} s o menos. En comparación, la fosforescencia puede durar varios minutos e incluso horas. La fluorescencia es mucho más utilizada para el análisis químico que la fosforescencia.

[1] Para más información sobre espectroscopia de fluorescencia molecular, vea J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Nueva York: Springer, 2006.

Generalmente, la emisión de fotoluminiscencia se mide en ángulo recto con relación al haz incidente para evitar medir la radiación incidente (recuerde la figura 25.1*b*). La emisión de vida corta que ocurre se llama **fluorescencia**, mientras que la luminiscencia que dura más tiempo se denomina **fosforescencia**.

27A.1 Proceso de relajación

La **figura 27.1** muestra un diagrama parcial de niveles de energía para una especie molecular hipotética. Se muestran tres estados de energía electrónica, E_0, E_1 y E_2; el estado basal E_0, y los estados excitados E_1 y E_2. Cada uno de los estados electrónicos se muestra como cuatro niveles vibracionales excitados. Cuando estas especies son irradiadas con una banda de longitudes de onda λ_1 a λ_5 (véase la figura 27.1*a*), los cinco niveles vibracionales del primer estado electrónico excitado, E_1, son ocupados de forma momentánea. De manera similar, cuando las moléculas se irradian con una banda más energética formada de longitudes de onda menores, λ_1' a λ_5', los cinco niveles vibracionales del estado electrónico de energía más alto E_2 son ocupados brevemente.

Una vez que la molécula es excitada a E_1 o E_2, pueden ocurrir varios procesos que provocan que la molécula pierda su exceso de energía. Dos de los procesos más importantes, la **relajación no radiativa** y la **emisión de fluorescencia**, se ilustran en la figura 27.1*b* y *c*.

La **relajación vibracional** involucra la transferencia del exceso de energía de una especie vibracionalmente excitada a moléculas del disolvente. Este proceso se lleva a cabo en menos de 10^{-15} s y deja las moléculas en el estado vibracional más bajo de un estado electrónico excitado.

Los dos métodos de relajación no radiativa más importantes que compiten con la fluorescencia se ilustran en la figura 27.1*b*. La **relajación vibracional**, descrita por las pequeñas flechas ondeantes entre los niveles de energía vibracional, tiene lugar durante las colisiones entre las moléculas excitadas y las moléculas del disolvente. La relajación no radiativa entre los niveles vibracionales más bajos de un estado electrónico excitado y los niveles vibracionales más altos de otro estado electrónico también pueden ocurrir. Este tipo de relajación, en algunas ocasiones llamada **conversión interna**, está descrito con las dos flechas ondeantes más largas en la figura 27.1*b*. La conversión interna es mucho menos eficiente que la relajación vibracional, de tal manera que el tiempo de vida promedio de un estado electrónico excitado está entre 10^{-9} y 10^{-6} s. El mecanismo exacto por el que estos dos procesos de relajación ocurren está actualmente bajo estudio, pero el resultado neto es un pequeño aumento en la temperatura del medio.

La **conversión interna** es un tipo de relajación que involucra la transferencia del exceso de energía de una especie en el nivel vibracional más bajo de un estado electrónico excitado a moléculas del disolvente y la conversión de las especies excitadas a un estado electrónico menor.

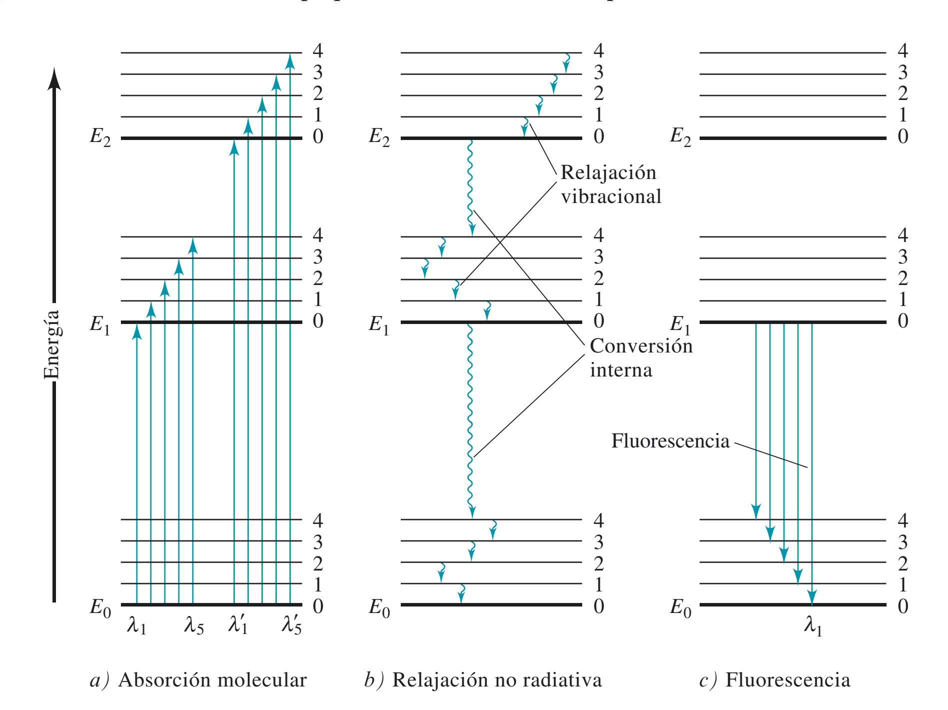


Figura 27.1 Diagrama de niveles de energía que muestra algunos de los procesos que ocurren durante *a)* la absorción de radiación incidente, *b)* la relajación no radiativa y *c)* la emisión de fluorescencia por una especie molecular. La absorción típicamente ocurre en 10^{-15} s, mientras que la relajación vibracional ocurre en 10^{-11} a 10^{-10} s. La conversión interna entre los diferentes estados electrónicos también es muy rápida (10^{-12} s), mientras que los tiempos de vida de la fluorescencia están entre 10^{-10} y 10^{-5} s.

La figura 27.1*c* ilustra el proceso de relajación que se desea: el proceso de fluorescencia. La fluorescencia se observa casi siempre desde el estado electrónico excitado más bajo E_1 al estado basal E_0. La fluorescencia generalmente ocurre desde el nivel vibracional más bajo E_1 hacia varios niveles vibracionales E_0, debido a que los procesos de conversión interna y relajación vibracional son muy rápidos en comparación con la fluorescencia. Por lo tanto, un espectro de fluorescencia usualmente consta de una sola banda con muchas líneas estrechas que representan las transiciones desde el nivel vibracional más bajo de E_1 a los distintos niveles vibracionales de E_0.

Las bandas de fluorescencia constan de un gran número de líneas muy estrechas entre sí.



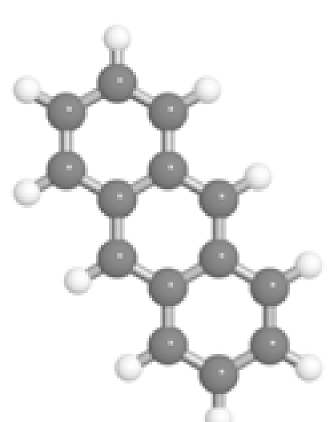
La línea en la figura 27.1*c* con la que termina la banda de fluorescencia en la longitud de onda menor o en el lado de alta energía (λ_1) es idéntica en energía a la línea marcada como λ_1 en el diagrama de absorción de la figura 27.1*a*. Dado que las líneas de fluorescencia en esta banda se originan en el estado vibracional más bajo de E_1, todas las otras líneas en la banda tienen menor energía o mayor longitud de onda que la línea correspondiente a λ_1. Las bandas de fluorescencia molecular están compuestas en su mayoría de líneas que tienen longitudes de onda más largas, una mayor frecuencia y, por lo tanto, tienen menor energía que la banda de radiación absorbida responsable de su excitación. Este desplazamiento hacia una mayor longitud de onda se llama **desplazamiento de Stokes**.

La **fluorescencia con desplazamiento de Stokes** tiene una longitud de onda mayor que la radiación que provocó la excitación.



Relación entre el espectro de excitación y el espectro de fluorescencia

Debido a que las diferencias de energía entre los estados vibracionales son prácticamente las mismas para el estado basal y para el estado excitado, la absorción, o **espectro de excitación**, y el espectro de fluorescencia para un compuesto por lo general aparecen como imágenes especulares una de la otra, las cuales se traslapan cerca del origen de transición (nivel vibracional 0 de E_1 a nivel vibracional 0 de E_0). Este efecto se demuestra con el espectro para el antraceno mostrado en la **figura 27.2**. Hay muchas excepciones para la regla de la imagen especular, particularmente cuando el estado excitado y el estado basal tienen diferentes geometrías moleculares o cuando se originan diferentes bandas de fluorescencia a partir de diferentes partes de la molécula.



Modelo molecular del antraceno.

Longitud de onda de excitación, nm
300 350 400
Intensidad de fluorescencia
a)
Intensidad de fluorescencia
b)
300 350 400
Longitud de onda de emisión, nm

Figura 27.2 Espectro de fluorescencia para 1 ppm de antraceno en alcohol: *a)* espectro de excitación; *b)* espectro de emisión.

27A.2 Especies fluorescentes

Como se muestra en la figura 27.1, la fluorescencia es uno de los diversos mecanismos por los que una molécula puede regresar al estado basal después de que ha sido excitada por absorción de radiación. Todas las moléculas que absorben radiación tienen el potencial de fluorescer, pero la mayoría de los compuestos no lo hace porque su estructura permite trayectorias sin radiación para que ocurra la relajación *a una velocidad mayor* que la emisión de fluorescencia. El **rendimiento cuántico** de la fluorescencia molecular es simplemente la relación entre el número de moléculas que fluorescen y el número de moléculas excitadas, o la relación de fotones emitidos y fotones absorbidos. Las moléculas altamente fluorescentes, como la fluoresceína, tienen eficiencias cuánticas cercanas a la unidad en ciertas condiciones. Las especies que no fluorescen o que muestran una fluorescencia muy débil tienen eficiencias cuánticas que son básicamente de cero.

La **eficiencia cuántica** se describe por medio del **rendimiento cuántico de la fluorescencia**, ϕ_F.

$$\Phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{nr}}$$

donde k_F es la constante de velocidad de primer orden para la relajación de la fluorescencia y k_{nr} es la constante de velocidad para la relajación sin radiación. Véase el capítulo 30 para una discusión sobre las constantes de velocidad.

Fluorescencia y estructura

Los compuestos que contienen anillos aromáticos producen la emisión de fluorescencia molecular más intensa y más útil. Mientras que ciertos compuestos de carbonilo alifáticos y acíclicos, así como estructuras con enlaces dobles altamente conjugados también fluorescen, hay muy pocas de estas moléculas en comparación con el número de compuestos fluorescentes que contienen sistemas aromáticos.

❮ Muchos compuestos aromáticos no sustituidos son capaces de fluorescer.

La mayoría de los hidrocarburos aromáticos no sustituidos fluoresce en disolución, con una eficiencia cuántica que aumenta con el número de anillos y con su grado de condensación. Los compuestos heterocíclicos sencillos, como la piridina, el furano, tiofeno y pirrol, no muestran fluorescencia molecular (véase la **figura 27.3**), pero las estructuras de anillos fusionadas que contienen estos anillos generalmente sí la muestran (véase la **figura 27.4**). La sustitución en los anillos aromáticos provoca desplazamientos en la longitud de onda de máxima absorción, lo que se acompaña de cambios en las bandas de fluorescencia. Además, la sustitución con frecuencia afecta la eficiencia de la fluorescencia. Estos efectos están demostrados por los datos en la **tabla 27.1**.

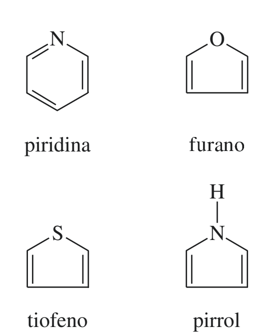


Figura 27.3 Moléculas aromáticas típicas que no fluorescen.

Efecto de la rigidez estructural

Los experimentos muestran que la fluorescencia está particularmente favorecida en las moléculas rígidas. Por ejemplo, bajo condiciones similares de medición, la eficiencia cuántica del fluoreno es casi de 1.0 mientras que la del bifenilo es de aproximadamente 0.2 (véase la **figura 27.5**). La diferencia en el comportamiento entre ambas moléculas es el resultado del aumento de rigidez provocado por el grupo metileno que actúa como puente en el fluoreno. Esta rigidez disminuye la velocidad de la relajación no radiativa al punto que la relajación por fluorescencia tiene tiempo de ocurrir. Hay muchos ejemplos similares de este tipo de comportamiento. Además, este aumento en la emisión frecuentemente se produce cuando se absorben colorantes fluorescentes a una superficie sólida. De nuevo, la rigidez añadida producida por el sólido puede ser responsable del efecto observado.

❮ Las moléculas o complejos rígidos suelen ser fluorescentes.

La influencia de la rigidez también explica el incremento en fluorescencia de ciertos agentes quelantes orgánicos cuando forman complejos con iones metálicos. Por ejemplo, la intensidad de fluorescencia de la 8-hidroxiquinolona es mucho menor que la del mismo compuesto en complejo con zinc (véase la **figura 27.6**).

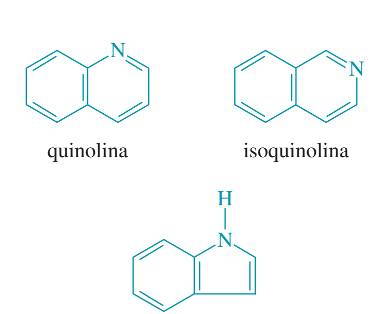


Figura 27.4 Compuestos aromáticos típicos que pueden fluorescer.

Efecto de la temperatura y de los disolventes

En la mayoría de las moléculas, la eficiencia cuántica de la fluorescencia disminuye cuando aumenta la temperatura debido a que la frecuencia de colisión aumentada a elevadas temperaturas incrementa la posibilidad de relajación colisional. Una disminución en la viscosidad del disolvente produce el mismo efecto.

TABLA 27.1

Efecto de la sustitución en la fluorescencia de los derivados de benceno*

Compuesto	Intensidad de fluorescencia relativa
Benceno	10
Tolueno	17
Propilbenceno	17
Fluorobenceno	10
Clorobenceno	7
Bromobenceno	5
Yodobenceno	0
Fenol	18
Ion fenolato	10
Anisol	20
Anilina	20
Ion anilinio	0
Ácido benzoico	3
Benzonitrilo	20
Nitrobenceno	0

*En disolución de etanol. Obtenido de W. West, *Chemical Applications of Spectroscopy*, *Techniques of Organic Chemistry*, Vol. IX, p. 730. Nueva York: Interscience, 1956. Reimpreso con permiso de John Wiley & Sons.

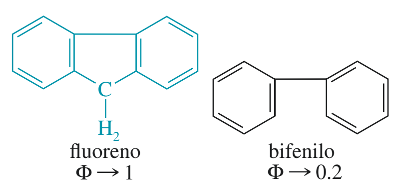


Figura 27.5 Efecto de la rigidez molecular en el rendimiento cuántico. La molécula de fluoreno se mantiene rígida gracias al anillo central, por lo que su fluorescencia aumenta. Los planos de los dos anillos de benceno en el bifenilo pueden rotar en relación uno con el otro, de tal manera que la fluorescencia se suprime.

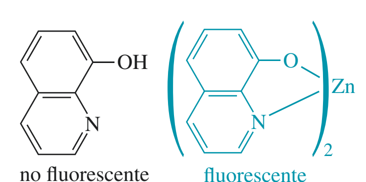


Figura 27.6 Efecto de la rigidez en el rendimiento cuántico de complejos. Las moléculas libres de 8-hidroxiquinolina en disolución se desactivan fácilmente a través de colisiones con moléculas del disolvente y no fluorescen. La rigidez del complejo Zn-8-hidroxiquinolina aumenta la fluorescencia.

27B EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN EN LA INTENSIDAD DE FLUORESCENCIA

La energía de la radiación de fluorescencia F es proporcional a la energía radiante del haz de excitación absorbido por el sistema:

$$F = K'(P_0 - P) \tag{27.1}$$

donde P_0 es la energía radiante del haz incidente en la disolución y P es su energía después de atravesar una longitud b dentro del medio. La constante K' depende de la eficiencia cuántica de la fluorescencia. Con el fin de relacionar F a la concentración c de la partícula que fluoresce, se escribe la ley de Beer de la siguiente manera:

$$\frac{P}{P_0} = 10^{-\varepsilon bc} \tag{27.2}$$

donde ε es la absortividad molar de las especies químicas fluorescentes y εbc es la absorbancia. Al sustituir la ecuación 27.2 en la ecuación 27.1, se obtiene:

$$F = K'P_0(1 - 10^{-\varepsilon bc}) \tag{27.3}$$

Con la expansión del término exponencial en la ecuación 27.3 se obtiene:

$$F = K'P_0\left[2.3\varepsilon bc - \frac{(-2.3\varepsilon bc)^2}{2!} - \frac{(-2.3\varepsilon bc)^3}{3!} - \cdots\right] \tag{27.4}$$

Cuando $\varepsilon bc = A < 0.05$, el primer término dentro del paréntesis, 2.3 εbc, es mucho más grande que los términos subsecuentes y por lo tanto se puede escribir:

$$F = 2.3K'\varepsilon bcP_0 \tag{27.5}$$

o cuando la energía incidente P_0 es constante:

$$F = Kc \tag{27.6}$$

Por lo tanto, una gráfica de la energía de fluorescencia emitida contra la concentración de la especie que emite debe ser lineal a bajas concentraciones. Cuando c se vuelve lo suficientemente grande para que la absorbancia sea mayor a 0.05 (o la transmitancia sea menor de 0.9), la relación representada por la ecuación 27.6 se vuelve no lineal, y F se ubica debajo de una extrapolación de la gráfica lineal. Este efecto es el resultado de la **absorción primaria** en la que el haz incidente se absorbe con tal fuerza que la fluorescencia deja de ser proporcional a la concentración, como se muestra en la ecuación 27.4 que está más completa. A concentraciones muy altas, F alcanza un máximo y puede empezar a disminuir con concentraciones mayores debido a la **absorción secundaria**. Este fenómeno ocurre debido a la absorción de la radiación emitida por otras moléculas. Una gráfica típica de F en función de la concentración se muestra en la figura 27.7. Note que los efectos de absorción primaria y secundaria, algunas veces llamados **efectos de filtro interno**, también pueden ocurrir porque las moléculas diferentes al analito en la matriz de la muestra absorben.

27C INSTRUMENTACIÓN DE FLUORESCENCIA

Hay diferentes tipos de instrumentos de fluorescencia. Todos siguen el diagrama de bloque general en la figura 25.1b. Algunos diagramas ópticos de instrumentos típicos pueden observarse en la **figura 27.8**. Si los dos selectores de longitud de onda son filtros, el instrumento se llama **fluorómetro**. Si ambos selectores son monocromadores, el instrumento se llama **espectrofluorómetro**. Algunos instrumentos son híbridos y utilizan un filtro de excitación junto con un monocromador de emisión. Los instrumentos para fluorescencia pueden incorporar un diseño de doble haz para compensar los cambios en la energía de la fuente de radiación con el tiempo y la longitud de onda. Los instrumentos que corrigen para la distribución espectral de la fuente se denominan **espectrofluorómetros corregidos**.

Las fuentes de radiación para fluorescencia suelen ser más poderosas que las fuentes para absorción típicas. En fluorescencia, la energía de radiación emitida es directamente proporcional a la intensidad de la fuente (ecuación 27.5), pero la absorbancia es esencialmente independiente de la intensidad de la fuente debido a que está vinculada con la relación de energías radiantes, como se muestra en la ecuación 27.7.

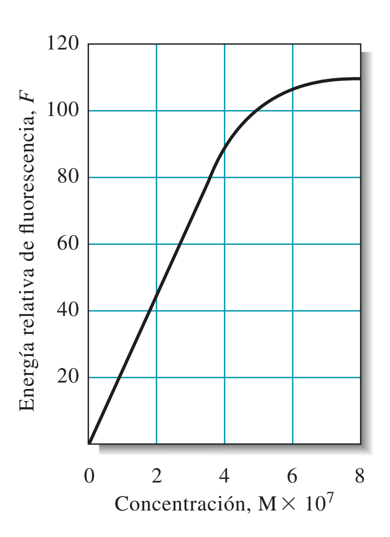


Figura 27.7 Curva de calibración para la determinación espectrofluorométrica de triptófano en proteínas solubles desde la lente del ojo de un mamífero.

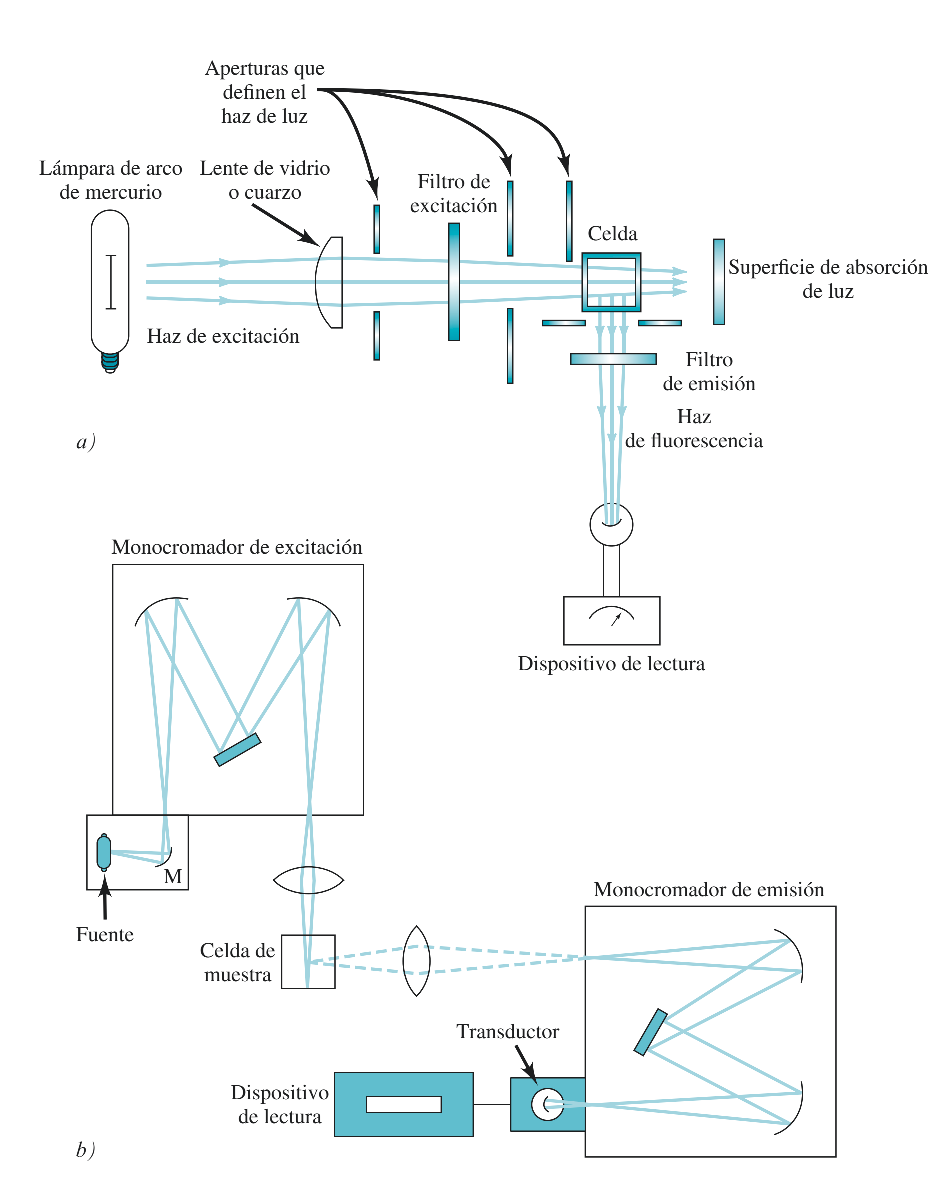


Figura 27.8 Instrumentos para fluorescencia típicos. Un fluorómetro de filtro se muestra en *a)* note que la emisión se mide en ángulos rectos con respecto a la fuente que es una lámpara de arco de mercurio. La radiación de fluorescencia se emite en todas direcciones, y la geometría de 90 grados evita que el detector vea la fuente. El espectrofluorómetro *b)* utiliza dos monocromadores de rejilla y también detecta la emisión en ángulos rectos. Los dos monocromadores permiten el escaneo de un espectro de excitación (longitud de onda de excitación escaneada a una longitud de onda de emisión fija), espectros de emisión (longitud de onda de emisión escaneada a una longitud de onda de excitación fija) o espectros sincrónicos (se escanean ambas longitudes de onda con un ajuste de longitudes de onda fijo entre los dos monocromadores).

$$c = kA = k \log\left(\frac{P_0}{P}\right) \tag{27.7}$$

Los métodos de fluorescencia son 10 a 1000 veces más sensibles que los métodos de absorción.

Como resultado de estas diferentes dependencias en la intensidad de la fuente, los métodos fluorescentes son generalmente de uno a tres órdenes de magnitud más sensibles que los métodos basados en absorción. Las lámparas de arco de mercurio, de xenón, de xenón-mercurio y láseres son fuentes típicas de fluorescencia. Los monocromadores y los transductores son típicamente similares a los utilizados en los espectrofotómetros de absorción. Los fotomultiplicadores aún son ampliamente utilizados en los espectrofluorómetros de alta sensibilidad, pero las CCD y los arreglos de fotodiodos se han vuelto muy populares en años recientes. La sofisticación, las características de desempeño y el costo de los fluorómetros y de los espectrofluorómetros varía mucho de la misma manera que para los espectrofotómetros de absorción. Generalmente, los instrumentos de fluorescencia son más caros que los instrumentos de absorción de calidad similar.

27D APLICACIONES DE LOS MÉTODOS DE FLUORESCENCIA

La espectroscopia de fluorescencia no es una herramienta de análisis estructural o cualitativa mayor debido a que las moléculas con pequeñas diferencias estructurales generalmente tienen espectro de fluorescencia similar. Además, las bandas fluorescentes en disolución son relativamente anchas a temperatura ambiente. Sin embargo, la fluorescencia ha demostrado ser una herramienta valiosa en la identificación de derrames de petróleo. La fuente de un derrame de petróleo se puede identificar comparando el espectro de emisión de fluorescencia de la muestra del derrame con el de la fuente sospechosa. La estructura vibracional de los hidrocarburos policíclicos presente en el petróleo hace posible este tipo de identificación.

Los métodos de fluorescencia se utilizan para estudiar el equilibrio químico y la cinética de la misma manera en que se utiliza la espectrofotometría de absorción. En general, es posible estudiar reacciones químicas a menores concentraciones debido a la alta sensibilidad de los métodos de fluorescencia. En muchos casos en que el monitoreo de la fluorescencia no es factible, se pueden unir sondas o marcas fluorescentes covalentemente a sitios específicos en diversas moléculas como las proteínas, lo que las vuelve detectables por medio de fluorescencia. Estas sondas o marcas se pueden utilizar para proporcionar información acerca de los procesos de transferencia de energía, la polaridad de la proteína y las distancias entre los sitios reactivos (véase, por ejemplo, el artículo 27.1).

Los métodos de fluorescencia cuantitativos se han desarrollado para especies inorgánicas, orgánicas y bioquímicas. Los métodos de fluorescencia inorgánicos se pueden dividir en dos clases: métodos directos y métodos indirectos. Los métodos directos están basados en la reacción del analito con un agente formador de complejos para formar un complejo fluorescente. Los métodos indirectos dependen de la disminución en la fluorescencia, también conocida como **apagamiento**, como resultado de la interacción del analito con un reactivo fluorescente. Los métodos de apagamiento se utilizan principalmente para la determinación de aniones y oxígeno disuelto. Algunos reactivos fluorescentes para cationes se muestran en la **figura 27.9**.

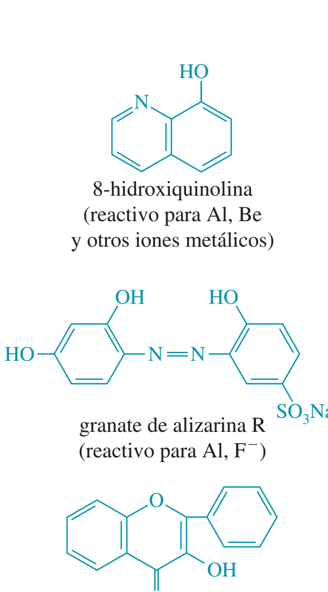


Figura 27.9 Agentes quelantes fluorométricos para cationes metálicos. El granate de alizarina R puede detectar Al^{3+} a niveles tan bajos como 0.007 mg/mL. La detección de F^- con granate de alizarina R está basada en el apagamiento de la fluorescencia del complejo Al^{3+}. El flavonol puede detectar Sn^{4+} a niveles de 0.1 μg/mL.

La relajación no radiativa de los quelatos de metales de transición es tan eficiente que estas especies rara vez fluorescen. Vale la pena notar que la mayoría de los metales de transición absorbe en la región UV o visible, mientras que los iones metálicos que no son de transición no lo hacen. Por esta razón, la fluorescencia se considera una herramienta complementaria a la absorción para la determinación de cationes.

El número de aplicaciones de los métodos de fluorescencia para resolver problemas de química orgánica y de bioquímica es impresionante. Entre los compuestos que se pueden determinar por fluorescencia se encuentran los aminoácidos, proteínas, coenzimas, vitaminas,

ARTÍCULO 27.1

Uso de sondas de fluorescencia en neurobiología: sondeando a los iluminados

Los indicadores fluorescentes han sido bastante utilizados para estudiar eventos biológicos en células individuales. Una sonda particularmente interesante es la sonda iónica que cambia su espectro de excitación o de emisión cuando se une a iones específicos como el Ca^{2+} o el Na^{+}. Estos indicadores se pueden utilizar para registrar eventos que ocurren en diferentes partes de neuronas individuales o para monitorear de forma simultánea la actividad de un grupo de neuronas. En neurobiología, por ejemplo, el colorante Fura-2 ha sido utilizado para monitorear la concentración de calcio intracelular libre después de un estímulo eléctrico o farmacológico. Al seguir los cambios de la fluorescencia en el tiempo en sitios específicos de la neurona, los investigadores pueden determinar cuándo y en dónde ocurren eventos eléctricos dependientes de calcio.

Una célula que ha sido ampliamente estudiada es la neurona de Purkinje en el cerebelo, que es una de las células más grandes en el sistema nervioso central. Cuando esta célula se trata con el indicador fluorescente Fura-2, se pueden medir cambios nítidos en la fluorescencia los cuales corresponden a los potenciales de acción dependientes de calcio individuales. Estos cambios se correlacionan con sitios específicos en la célula por medio de técnicas de imagenología fluorescente. La **figura 27A.1** muestra que la imagen fluorescente a la derecha junto con las transiciones de fluorescencia, registradas como el cambio en la fluorescencia con relación a la fluorescencia estable $\Delta F/F$, correlacionan con los picos de potencial de acción del sodio. La interpretación de este tipo de patrones puede tener implicaciones importantes para entender los detalles de la actividad sináptica.

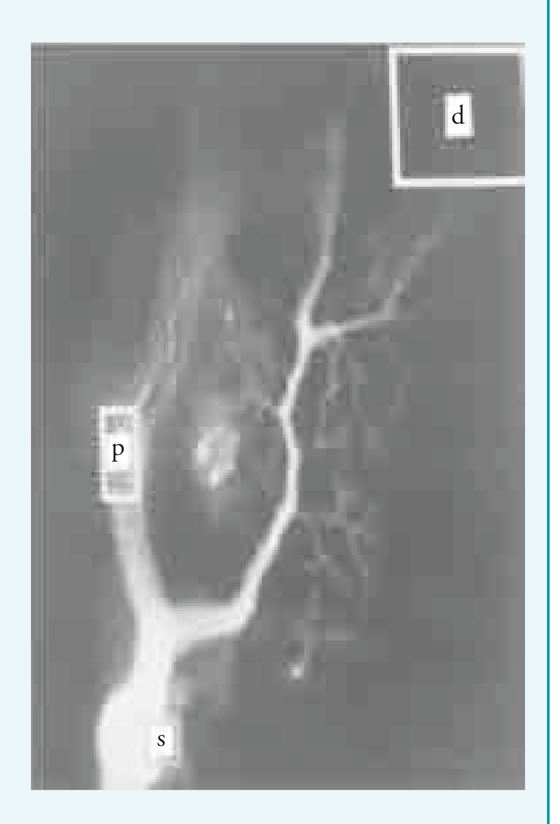
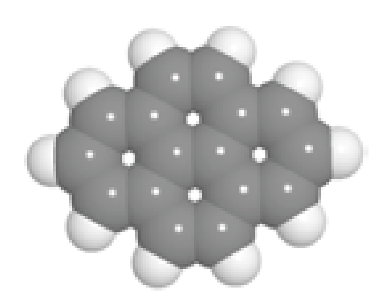


Figura 27A.1 Transiciones de calcio en una célula de Purkinje del cerebelo. La imagen a la derecha es de la célula llena de un colorante fluorescente que responde a la concentración de calcio. Las transiciones en la fluorescencia se muestran en el registro de arriba a la izquierda en las áreas marcadas como d, p y s en la célula. Las transiciones en la región d corresponden a la región de la dendrita de la célula. Se pueden correlacionar señales de calcio específicas con los potenciales de acción mostrados en la parte inferior izquierda. (De V. Lev-Ram, H. Mikayawa, N. Lasser-Ross y W. N. Ross, *J. Neurophysiol.*, **1992**, *68*, 1167. Con permiso de la American Physiological Society.)

Algunos hidrocarburos aromáticos policíclicos típicos que se pueden encontrar en los derrames de petróleo son el criseno, perileno, pireno, fluoreno y 1,2-benzofluoreno. La mayoría de estos compuestos son carcinogénicos.



Modelo molecular del pireno.

ácidos nucleicos, alcaloides, porfirinas, esteroides, flavonoides y muchos metabolitos.[2] Debido a su sensibilidad, la fluorescencia se utiliza ampliamente como técnica de detección para los métodos de cromatografía líquida (véase el capítulo 33), para los métodos de análisis de flujo y para la electroforesis. Además de los métodos que están basados en mediciones de la intensidad de fluorescencia, también hay muchos métodos que involucran mediciones del tiempo de vida de la fluorescencia. Se han desarrollado varios instrumentos para producir imágenes microscópicas de especies específicas basadas en los tiempos de vida de la fluorescencia.[3]

27D.1 Métodos para especies inorgánicas

Los reactivos fluorométricos más exitosos para la determinación de cationes son los compuestos aromáticos que tienen dos o más grupos funcionales donadores que forman quelatos con el ion metálico. Un ejemplo típico es la 8-hidroxiquinolina, estructura que se muestra en la sección 12C.3. Algunos otros reactivos fluorométricos y sus aplicaciones se pueden encontrar en la **tabla 27.2**. Con la mayoría de estos reactivos, el catión se extrae de una disolución del reactivo con disolvente orgánico inmiscible, como el cloroformo. Entonces, se mide la fluorescencia de la disolución orgánica. Para un resumen más completo de los métodos fluorométricos para sustancias inorgánicas, véase el manual de Dean.[4]

27D.2 Métodos para especies orgánicas y bioquímicas

El número de aplicaciones de los métodos fluorométricos para problemas orgánicos es impresionante. Dean resume los métodos más importantes de este tipo en una tabla.[5] Hay más de 200 entradas bajo el título "Espectroscopia de fluorescencia de algunos compuestos orgánicos", y se incluyen varios compuestos como adenina, ácido antranílico, hidrocarburos aromáticos policíclicos, cisteína, guanina, isoniazida, naftoles, los gases sarín y tabún, proteínas, ácido salicílico, escatol, triptófano, ácido úrico y warfarina (Coumadina). Muchos agentes medicinales que pueden determinarse fluorométricamente están en la lista, como la adrenalina, morfina, penicilina, fenobarbital, procaína, reserpina y dietilamina de ácido lisérgico (LSD, por sus siglas en inglés). Las aplicaciones más importantes

TABLA 27.2

Métodos fluorométricos seleccionados para especies inorgánicas*

		Longitud de onda, nm			
Ion	Reactivo	Absorción	Fluorescencia	Sensibilidad, µg/mL	Interferencias
Al^{3+}	Granate de alizarina R	470	500	0.007	Be, Co, Cr, Cu, F^-, NO_3^-, Ni, PO_4^{3-}, Th, Zr
F^-	Complejo de Al con el granate de alizarina (apagamiento de la fluorescencia)	470	500	0.001	Be, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, PO_4^{3-}, Th, Zr
$B_4O_7^{2-}$	Benzoína	370	450	0.04	Be, Sb
Cd^{2+}	2-(*o*-hidroxifenil)-benzoxazol	365	Azul	2	NH_3
Li^+	8-hidroxiquinolina	370	580	0.2	Mg
Sn^{4+}	Flavonol	400	470	0.1	F^-, PO_4^{3-}, Zr
Zn^{2+}	Benzoína	—	Verde	10	B, Be, Sb, Iones coloridos

*De L. Meites, ed., *Handbook of Analytical Chemistry*, Nueva York: McGraw-Hill, **1963**, pp. 6-178-6-181.

[2]Véase O. S. Wolfbeis, en *Molecular Luminescence Spectroscopy: Methods and Applications*, S. G. Schulman, ed., Parte I, Cap. 3, Nueva York: Wiley-Interscience, 1985.
[3]Véase J. R. Lakowicz, H. Szmacinski, K. Nowacyzk, K. Berndt y M. L. Johnson, en *Fluorescence Spectroscopy: New Methods and Applications*, O. S. Wolfbeis, ed., Cap. 10, Berlín: Springer-Verlag, 1993.
[4]J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook,* Nueva York: McGraw-Hill, 1995, pp. 5.60–5.62.
[5]Ibíd., pp. 5.63–5.69.

de la fluorometría incluyen el análisis de productos alimenticios, farmacéuticos, muestras clínicas y productos naturales. La sensibilidad y selectividad de la fluorescencia molecular la vuelve una herramienta particularmente valiosa en estos campos.

27E ESPECTROSCOPIA DE FOSFORESCENCIA MOLECULAR

La fosforescencia es un fenómeno de fotoluminiscencia que es muy parecido a la fluorescencia. Para entender la diferencia entre estos dos fenómenos, se debe considerar el espín de los electrones y la diferencia entre un **estado singlete** (o singulete) y un **estado triplete**. Ordinariamente las moléculas que no son radicales libres existen en el estado basal con sus espines electrónicos apareados. Se dice que un estado electrónico molecular en el que todos los espines de los electrones están apareados es un **estado singlete**. El estado basal de un radical libre, por otro lado, es un **estado doblete**, debido a que el electrón impar puede asumir dos orientaciones en el campo magnético.

Cuando un par de electrones en una molécula se excita a un nivel energético mayor, se puede producir un estado de singlete o de triplete. En el estado de singlete excitado, el espín del electrón promovido sigue siendo opuesto al del electrón restante. En el estado de triplete, los espines de los dos electrones se desaparean y se vuelven paralelos. Estos estados se pueden representar como se ilustra en la **figura 27.10**. El estado de triplete excitado tiene menor energía que el estado de singlete excitado correspondiente.

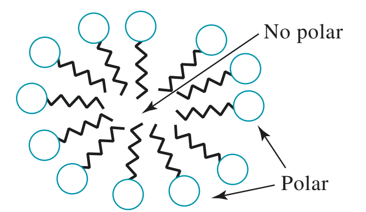
Las transiciones desde el estado de singlete excitado al estado de singlete basal producen fluorescencia molecular. Esta transición singlete-singlete es altamente probable y, por lo tanto, el tiempo de vida de un estado de singlete excitado es muy corta (10^{-5} s o menos). Por otro lado, las transiciones de un estado de triplete excitado a un estado de singlete basal produce fosforescencia molecular. Debido a que la transición triplete-singlete produce un cambio en el espín del electrón, es mucho menos probable. Como resultado, el estado de triplete tiene un tiempo de vida mucho más largo (típicamente de 10^{-4} a 10^{4} s).

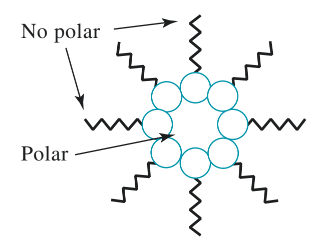
El tiempo de vida largo de la fosforescencia es una de sus desventajas. Debido a que el estado excitado tiene un tiempo de vida relativamente largo, los procesos no radiativos tienen tiempo para competir con la fosforescencia por la desactivación. Por lo tanto, la eficiencia del proceso de fosforescencia, así como la intensidad de fosforescencia correspondiente es muy baja. Para aumentar la eficiencia, la fosforescencia se realiza a bajas temperaturas en medios rígidos, como los vidrios. Otro método es adsorber el analito en una superficie sólida o encerrarlo en una cavidad molecular (micela o cavidad de ciclodextrina), la cual protege el frágil estado de triplete. Esta técnica se conoce como **fosforescencia a temperatura ambiente**.

Debido a su baja intensidad, la fosforescencia se aplica mucho menos que la fluorescencia. Sin embargo, la fosforescencia molecular ha sido utilizada para la determinación

Los materiales y pigmentos fosforescentes, llamados **fósforos**, tienen varios usos, incluyendo el marcaje de signos relacionados con seguridad, como los señalamientos de tráfico en las carreteras. Los relojes luminosos contienen un fósforo que consiste de aluminatos de metal alcalino térreo contaminado con elementos de tierras raras, como el europio. Los tubos de rayos catódicos, utilizados en algunos osciloscopios, monitores de computadora y televisores antiguos, tienen fósforos de estado sólido cubriendo la pantalla, lo que permite que las acciones del haz de electrones se visualicen.

En la fosforescencia a temperatura ambiente, el estado de triplete del analito puede ser protegido al ser incorporado en un agregado surfactante llamado micela. En disoluciones acuosas el agregado tiene un núcleo no polar debido a la repulsión de los grupos en las cabezas polares. Lo opuesto ocurre en disolventes no polares. También se utilizan las cavidades de ciclodextrinas.





Estructura de micelas.

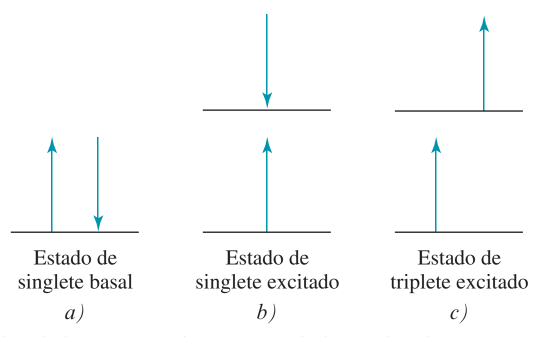


Figura 27.10 Estados de los espines electrónicos de las moléculas. En *a)*, se muestra el estado electrónico basal. En el nivel de menor energía o estado basal, los espines siempre están apareados y el estado es un estado de singlete. En *b)* y *c)*, se muestran los estados electrónicos excitados. Si los espines permanecen apareados en el estado excitado, la molécula está en un estado de singlete excitado *b)*. Si los espines se desaparean, la molécula está en un estado de triplete excitado *c)*.

de una variedad de especies orgánicas y bioquímicas, en las que se incluyen ácidos nucleicos, aminoácidos, pirina y pirimidina, enzimas, hidrocarburos policíclicos y pesticidas. Muchos compuestos farmacéuticos exhiben señales de fosforescencia medibles. La instrumentación para la fosforescencia es de cierta manera mucho más compleja que la que se utiliza para fluorescencia. Los instrumentos de fosforescencia usualmente discriminan la fosforescencia de la fluorescencia retrasando la medición de fosforescencia hasta que la fluorescencia ha decaído a prácticamente cero. Muchos instrumentos de fluorescencia tienen aditamentos, conocidos como **fosforoscopios**, que permiten que el mismo instrumento se utilice para mediciones de fosforescencia.

Las luciérnagas producen luz por medio del fenómeno de bioluminiscencia. Diferentes especies de luciérnagas tienen distintos tiempos de centelleo. Las luciérnagas se reproducen solo con las de su misma especie. La reacción de bioluminiscencia que es tan familiar ocurre únicamente cuando la luciérnaga está buscando pareja.

27F MÉTODOS DE QUIMIOLUMINISCENCIA

La quimioluminiscencia se produce cuando una reacción química produce una molécula electrónicamente excitada, que emite luz mientras regresa al estado basal. Las reacciones de quimioluminiscencia ocurren en un gran número de sistemas biológicos, donde el proceso generalmente se conoce como **bioluminiscencia**. Ejemplos de algunas especies que exhiben bioluminiscencia incluyen la luciérnaga, el pensamiento de mar, algunas medusas, bacterias, protozoarios y crustáceos.[6]

Varios analizadores comerciales para la determinación de gases están basados en quimioluminiscencia. El óxido nitroso (NO) puede ser determinado por una reacción con ozono (O_3). La reacción convierte el NO al NO_2 excitado con la emisión de luz subsecuente.

Una característica atractiva de la quimioluminiscencia para usos analíticos es la simplicidad de la instrumentación requerida. Dado que no se requiere una fuente externa de radiación para la excitación, el instrumento puede consistir únicamente en un vaso de reacción y un tubo fotomultiplicador. Por lo general, no se necesita un dispositivo para seleccionar longitudes de onda debido a que la única fuente de radiación es la emisión provocada por la reacción química.

Los métodos de quimioluminiscencia son conocidos por su alta sensibilidad. Los límites de detección típicos están en un intervalo que va de las partes por millón a las partes por billón o menos. Algunas aplicaciones incluyen la determinación de gases, como los óxidos de nitrógeno, ozono y compuestos de azufre; la determinación de especies inorgánicas, como el peróxido de hidrógeno y algunos iones metálicos; técnicas de inmunoensayos; ensayos con sondas de ADN; y métodos de reacción en cadena de la polimerasa.[7]



Uno de los problemas más molestos de las mediciones cuantitativas de fluorescencia es el de los efectos de la absorción excesiva, algunas veces llamados efectos de filtro interno. Utilice un buscador para encontrar el siguiente artículo, Q. Gu y J. E. Kenny, *Anal. Chem.,* **2009**, *81*, 420-26, **DOI**: 10.1021/ac801676j, que describe un método para corregir las mediciones de fluorescencia para la absorción excesiva. (Si su escuela no tiene suscripción a la revista en línea, encuentre una copia en la librería escolar.) Su método de corrección extiende el intervalo de linealidad para las mediciones de fluorescencia a sistemas en que la absorbancia es bastante alta. Discuta el modelo utilizado por Gu y Kenny para su esquema de corrección. ¿Cómo difiere de los esquemas previos que permitían correcciones para absorbancias de hasta $A \approx 2.0$? ¿Cuáles fueron las mayores restricciones de los métodos de corrección previos? ¿Cuál es el método de desplazamiento de celda y cómo se puede utilizar para corregir valores de fluorescencia? ¿Cómo es que el método de Gu y Kenny permite correcciones con geometrías instrumentales comunes? ¿Qué tan grandes pueden ser las absorbancias en el esquema de Gu y Kenny para obtener resultados de fluorescencia lineales en el caso de que ocurra un efecto de filtro interno primario o en el caso de que ocurran tanto un efecto de filtro interno primario como uno secundario?

---

[6]Para más información sobre quimioluminiscencia y bioluminiscencia véase O. Shimomura, *Bioluminescence: Chemical Principles and Methods,* Singapur: World Scientific Publishing, 2006; A. Roda, ed., *Chemiluminescence and Bioluminescence: Past, Present and Future,* Londres: Royal Society of Chemistry, 2010.

[7]Véase T. A. Nieman, en *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, F. A. Settle, ed., cap. 27, Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1997.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

27.1 Describa brevemente o defina:

**a)* Fluorescencia
b) Relajación vibracional
**c)* Conversión interna
d) Fotofosforescencia
**e)* Desplazamiento de Stokes
f) Rendimiento cuántico
**g)* Efecto de filtro interno
h) Espectro de excitación

27.2 ¿Por qué es la espectrofluorometría potencialmente más sensible que la espectrofotometría?

27.3 ¿Cuál compuesto en cada uno de los pares que se muestran a continuación tendría un rendimiento cuántico de fluorescencia mayor? Explique.

*(a)

O, OH, C, CO_2H

fenolftaleína

O, O, OH, C, CO_2H

fluoresceína

(b)

OH, HO, N=N

o,o′-dihidroxiazobenceno

OH, HO, N—N, H, H

bis(*o*-hidroxifenil) hidrazina

27.4 ¿Por qué algunos compuestos capaces de absorber radiación fluorescen mientras que otros no lo hacen?

***27.5** Describa las características de los compuestos orgánicos capaces de fluorescer.

27.6 Explique por qué la fluorescencia molecular ocurre comúnmente a una longitud de onda más grande que la radiación de excitación.

***27.7** Describa los componentes de un fluorómetro de filtro y de un espectrofluorómetro.

27.8 ¿Por qué tienen un diseño de doble haz la mayoría de los instrumentos de fluorescencia?

***27.9** ¿Por qué generalmente son más útiles los fluorómetros que los espectrofluorómetros para análisis cuantitativos?

27.10 La forma reducida del dinucleótido de nicotinamida y adenina (NADH) es una coenzima muy importante y altamente fluorescente. Tiene un máximo de absorción a 340 nm y un máximo de emisión a 465 nm. Un conjunto de soluciones estándar de NADH produjo las siguientes intensidades de fluorescencia:

Concn NADH, μmol/L	Intensidad relativa
0.100	2.24
0.200	4.52
0.300	6.63
0.400	9.01
0.500	10.94
0.600	13.71
0.700	15.49
0.800	17.91

a) Construya una hoja de cálculo y utilícela para dibujar una curva de calibración para NADH.

**b)* Encuentre la pendiente y la intersección por mínimos cuadrados para la gráfica en *a)*.

c) Calcule la desviación estándar de la pendiente y la desviación estándar sobre la regresión para la curva.

**d)* Una muestra desconocida exhibe una intensidad de fluorescencia relativa de 11.34. Utilice la hoja de cálculo para calcular la concentración de NADH.

**e)* Calcule la desviación estándar relativa para el resultado en el inciso *d)*.

f) Calcule la desviación estándar relativa para el resultado en el inciso *d)* si la lectura de 12.16 es la media de tres mediciones.

27.11 Los volúmenes de una disolución estándar con 1.10 ppm de Zn^{2+} mostrada en la tabla siguiente fue colocada por pipeteo en embudos de separación, cada uno de los cuales contenía 5.00 mL de una disolución desconocida de zinc. Cada uno se extrajo con tres alícuotas de 5 mL de CCl_4 que contenía un exceso de 8-hidroxiquinolina. Los extractos se diluyeron a 25.0 mL y su fluorescencia fue medida con un fluorómetros. Los resultados fueron:

Volumen de estándar Zn^{2+}, mL	Lectura del fluorómetros
0.000	6.12
4.00	11.16
8.00	15.68
12.00	20.64

a) Construya una curva de trabajo a partir de los datos.
b) Calcule la ecuación lineal por mínimos cuadrados para los datos.
c) Calcule la desviación estándar de la pendiente y la desviación estándar por regresión.
d) Calcule la concentración de zinc en la muestra.
e) Calcule la desviación estándar para el resultado en el inciso *d)*.

***27.12** La quinina en una tableta contra la malaria de 1.664 g se disolvió en suficiente HCl 0.10 M para producir 500 mL de disolución. Una alícuota de 15.00 mL se diluyó posteriormente a 100.0 mL con el ácido. La intensidad de fluorescencia de la muestra diluida a 347.5 nm produjo una lectura de 228 en una escala arbitraria. Una disolución estándar de 100 ppm de quinina registró 180 cuando se midió en condiciones idénticas a las de la muestra diluida. Calcule la masa de quinina en miligramos en la tableta.

27.13 La determinación en el problema 27.12 se modificó para utilizar el método de adición de estándares. En este caso, una tableta de 2.196 g se disolvió en suficiente HCl 0.10 M para obtener 1.000 L. Al diluir una alícuota de 20.00 mL a 100 mL se produjo una disolución que generó una lectura de 540 a 347.5 nm. Una segunda alícuota de 20.00 mL se mezcló con 10.0 mL de una disolución de 50 ppm de quinina antes de diluirse a 100 mL. La intensidad de fluorescencia de esta disolución fue de 600. Calcule la concentración en partes por millón de quinina en la tableta.

27.14 **Desafío**: Los siguientes volúmenes de una disolución estándar con 10.0 ppb de F^- fueron añadidos a cuatro alícuotas de 10.00 mL de una muestra de agua: 0.00, 1.00, 2.00 y 3.00 mL. Precisamente 5.00 mL de una disolución que contenía un exceso del compuesto fuertemente absorbente ácido Al-granate de alizarina R fueron agregados a cada una de las cuatro disoluciones, y cada una de estas disoluciones se diluyó a 50.0 mL. La intensidad de fluorescencia de las cuatro disoluciones se muestra a continuación:

V_s, mL	Lectura del medidor
0.00	68.2
1.00	55.3
2.00	41.3
3.00	28.8

a) Explique la química del método analítico.
b) Construya una gráfica de los datos.
c) Utilice el hecho de que la fluorescencia disminuye al aumentar las cantidades del estándar de F^- para derivar una relación parecida a la ecuación 26.1 para la adición de estándares múltiples. Después utilice esta relación para obtener una ecuación para la concentración desconocida c_x en términos de la pendiente y de la intersección de la gráfica de adiciones estándar, similar a la ecuación 26.2.
d) Utilice mínimos cuadrados para encontrar la ecuación para la línea que representa la relación entre la disminución de fluorescencia y el volumen de estándar de fluoruro V_s.
e) Calcule la desviación estándar de la pendiente y la intersección.
f) Calcule la concentración de F^- en la muestra en ppb.
g) Calcule la desviación estándar del resultado en *e)*.

Espectroscopia atómica

CAPÍTULO 28

La contaminación del agua es un problema grave en Estados Unidos y en otros países industrializados. La fotografía del lado derecho muestra la tierra que deja la minería a cielo abierto en el condado de Belmont, Ohio. Los charcos de agua que se observan en la imagen están contaminados con desechos químicos. El depósito más grande del lado derecho y al centro de la imagen contiene ácido sulfúrico, mientras que los depósitos más pequeños contienen manganeso y cadmio. Los metales traza en muestras de agua contaminada suelen ser determinados mediante una técnica de múltiples elementos, como la espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente. También se utilizan técnicas de un solo elemento, como la espectrometría de absorción atómica. En este capítulo describimos los métodos de emisión y absorción atómica.



Los métodos de espectroscopia atómica son utilizados para la determinación cualitativa y cuantitativa de más de 70 elementos. Normalmente estos métodos pueden detectar cantidades entre partes por millón y partes por billón, e incluso, en algunos casos, concentraciones aún menores. Los métodos de espectroscopia atómica también son rápidos, convenientes y generalmente de alta selectividad. Estos métodos pueden dividirse en dos grupos: **espectrometría atómica óptica**[1] y **espectrometría de masa atómica**. Los métodos ópticos los discutimos en este capítulo y la espectrometría de masas, en el capítulo 29.

La determinación espectroscópica de especies atómicas solo puede realizarse en un medio gaseoso en el cual los átomos individuales o iones elementales, como Fe^+, Mg^+ o Al^+, se encuentran bien separados uno de otro. Por lo tanto, el primer paso de todos los procedimientos de espectroscopia atómica es la **atomización**, un proceso en el cual una muestra es volatilizada y descompuesta de tal forma que se producen átomos y iones en fase gaseosa. La eficiencia y reproductibilidad del paso de atomización puede tener una gran influencia sobre la sensibilidad, precisión y exactitud del método. En resumen, la atomización es un paso crítico en la espectroscopia atómica.

La **atomización** es un proceso en el cual una muestra es convertida en átomos o iones elementales en fase gaseosa.

La tabla 28.1 enlista varios métodos que son utilizados para atomizar muestras que serán analizadas por espectroscopia atómica. Los métodos de atomización más utilizados son los plasmas acoplados inductivamente y los atomizadores de flama y electrotérmicos. En este capítulo describimos estos tres métodos de atomización junto con el plasma de corriente directa. Los atomizadores de flama y los electrotérmicos se utilizan en espectrometría de absorción atómica (AA), mientras que el plasma acoplado inductivamente se utiliza en emisión óptica y en espectrometría de masa atómica.

[1]Algunas de las referencias acerca de la teoría y las aplicaciones de la espectroscopia atómica óptica incluyen Jose A. C. Broekaert, *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasma*, Weinheim, Alemania: Wiley-VCH, 2002; L. H. J. Lajunen y P. Peramaki, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, 2a. ed., Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2004; J. D. Ingle y S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, caps. 7–11, Upper Saddle River, nj: Prentice-Hall, 1988.

TABLA 28.1

Clasificación de los métodos espectroscópicos atómicos

Método de atomización	Temperatura típica de atomización, °C	Tipos de espectroscopia	Nombre común y abreviación
Plasma acoplado inductivamente	6000–8000	Emisión	Espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente, ICPAES
		Masa	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente, ICP-MS (véase el capítulo 29)
Flama	1700–3150	Absorción	Espectroscopia de absorción atómica, AAS
		Emisión	Espectroscopia de emisión atómica, AES
		Fluorescencia	Espectroscopia de fluorescencia atómica, AFS
Electrotérmica	1200–3000	Absorción	AAS electrotérmica
		Fluorescencia	AFS/EFA electrotérmica
Plasma de corriente directa	5000–10,000	Emisión	Espectroscopia de plasma de cd, DCP
Arco eléctrico	3000–8000	Emisión	Espectroscopia de emisión de fuente de arco*
Chispa eléctrica	Varía con el tiempo y la posición	Emisión	Espectroscopia de emisión de fuente de chispa*
		Masa	Espectroscopia de masa de fuente de chispa*

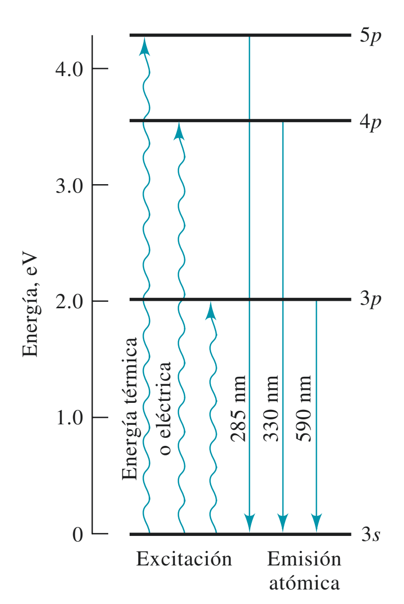


Figura 28.1 Origen de las tres líneas de emisión del sodio.

De hecho, los orbitales atómicos *p* se dividen en dos niveles energéticos que difieren muy poco en energía. La diferencia de energía entre los dos niveles es tan pequeña que la emisión aparece como una sola línea, como lo sugiere la figura 28.1. Con un espectrómetro de muy alta resolución, cada una de las líneas aparece como dos líneas muy cercanas entre sí, conocidas como **doblete**.

28A ORÍGENES DE LOS ESPECTROS ATÓMICOS

Una vez que la muestra ha sido convertida en átomos o iones en estado gaseoso, pueden realizarse varios tipos de espectroscopia. Aquí solo consideramos los métodos espectrométricos ópticos. Con átomos o iones en fase gaseosa, no hay estados de energía vibracional ni rotacional. Esta ausencia significa que solo ocurren transiciones electrónicas. Por lo tanto, los espectros de emisión, absorción y fluorescencia están conformados por un número limitado de **líneas espectrales**.

28A.1 Espectros de emisión

En la espectroscopia de emisión, los átomos del analito son excitados mediante calor o energía eléctrica, como ilustra la figura 24.4 (véase la lámina a color 16, del material de apoyo al final del libro, para un ejemplo de espectros de emisión de varios elementos). Normalmente la energía es proporcionada por un plasma, una flama, una descarga de baja presión o por un láser de alta energía. La **figura 28.1** es un diagrama de los niveles de energía parcial del sodio atómico que muestra la fuente de las tres líneas predominantes de emisión. Antes de aplicar la fuente de energía externa, los átomos de sodio por lo general se encuentran en su estado energético más bajo, o **estado basal**. La energía aplicada causa que los átomos estén momentáneamente en un estado energético mayor, o **estado excitado**. En el caso de los átomos de sodio, por ejemplo, los electrones de valencia están en el orbital 3*s*. La energía externa promueve a los electrones externos desde sus orbitales 3*s* del estado basal hacia los orbitales del estado excitado 3*p*, 4*p* o 5*p*. Después de algunos nanosegundos los átomos excitados se relajan al estado basal liberando su energía como fotones de radiación visible o ultravioleta. Como muestra la figura 28.1, la longitud de onda de la radiación emitida es de 590, 330 y 285 nm. Una transición hacia o desde el estado basal es llamada transición de resonancia y la **línea espectral** que resulta es llamada **línea de resonancia**.

28A.2 Espectros de absorción

En la espectroscopia de absorción, una fuente externa de radiación incide sobre el analito en forma de vapor, como lo ilustra la figura 24.5. Si la fuente de radiación es de la frecuencia (longitud de onda) adecuada, puede ser absorbida por los átomos del analito y promoverlos hacia los estados excitados. La **figura 28.2*a*** muestra tres de las líneas de absorción del vapor de sodio. La fuente de estas líneas espectrales está indicada en el diagrama de

energía parcial mostrado en la figura 28.2*b*. En esta instancia, la radiación de 285, 330 y 590 nm excita al electrón externo del sodio desde su estado basal 3*s* de energía hacia su estado excitado de los orbitales 3*p*, 4*p* o 5*p*, respectivamente. Después de unos nanosegundos, los átomos excitados se relajan a su estado basal al transferir su exceso de energía hacia otros átomos o moléculas en el medio.

❮ Observe que las longitudes de onda de absorción y emisión del sodio son idénticas.

Los espectros de absorción y emisión del sodio son relativamente simples y constan de unas cuantas líneas. Para los elementos que tienen varios electrones externos que pueden ser excitados, los espectros de absorción y emisión pueden ser mucho más complejos.

28A.3 Espectros de fluorescencia

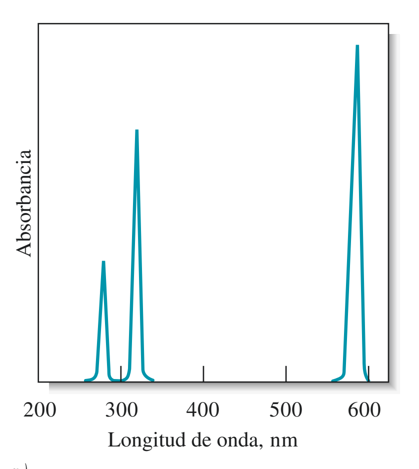
Al igual que en la absorción atómica, en la espectroscopia de fluorescencia atómica se utiliza una fuente externa, como muestra la figura 24.6. En lugar de medir la energía radiante de la fuente atenuada, se mide la energía radiante de fluorescencia, P_F, normalmente a ángulos rectos del haz de la fuente. En este tipo de experimentos debemos evitar o ser capaces de discriminar la radiación dispersada de la fuente. La fluorescencia atómica frecuentemente se mide a la misma longitud de onda que la fuente de radiación y, por lo tanto, es llamada **fluorescencia de resonancia**.

28A.4 Anchos de las líneas espectrales atómicas

Las líneas espectrales atómicas tienen anchos finitos. Con los espectrómetros ordinarios, los anchos de líneas observadas no son determinadas por el sistema atómico, sino por las propiedades del espectrómetro. Los anchos reales de las líneas espectrales se pueden medir con espectrómetros de muy alta resolución, o bien con interferómetros. Varios factores contribuyen a los anchos de las líneas espectrales atómicas.

Ensanchamiento natural

El ancho natural de la línea espectral atómica es determinado por el tiempo de vida del estado excitado y el principio de incertidumbre de Heisenberg. Cuanto menor sea el tiempo de vida, más ancha será la línea, y viceversa. Los tiempos de vida típicos de la radiación emitida por los átomos están en el orden de 10^{-8} s, lo cual conduce a anchos de línea naturales en el orden de 10^{-5} nm.



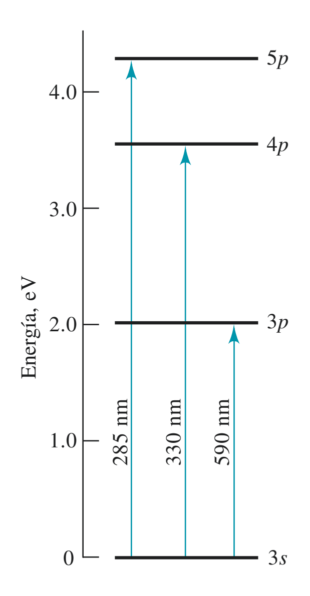


Figura 28.2 *a)* Espectro de absorción parcial para el vapor de sodio. *b)* Transiciones electrónicas responsables de las líneas de absorción en *a)*.

Ensanchamiento colisional

Las colisiones entre átomos y moléculas en la fase gaseosa conducen a la desactivación del estado excitado y, por lo tanto, a un ensanchamiento de la línea espectral. La magnitud del ensanchamiento aumenta con las concentraciones (presiones parciales) de los compañeros de colisión. Por ello, al ensanchamiento colisional en ocasiones se le llama **ensanchamiento por presión**. El ensanchamiento por presión aumenta con el incremento de temperatura. El ensanchamiento colisional es altamente dependiente del medio gaseoso. Para los átomos de Na en flamas, este tipo de ensanchamiento puede ser tan grande como 3×10^{-3} nm. En medios energéticos, como flamas y plasmas, el ensanchamiento colisional supera de manera considerable al ensanchamiento natural.

Ensanchamiento Doppler

El ensanchamiento Doppler es el resultado del rápido movimiento de los átomos conforme emiten o absorben radiación. Los átomos que se mueven hacia el detector emiten longitudes de onda ligeramente menores que las longitudes de onda emitidas por los átomos que se mueven a ángulos rectos con respecto al detector. Esta diferencia es una manifestación del conocido efecto Doppler, que se representa en la **figura 28.3*a***. El efecto es revertido para los átomos que se alejan del detector, como puede observarse en la figura 28.3*b*. El efecto neto es un aumento en la amplitud de la línea de emisión. Precisamente por la misma razón,

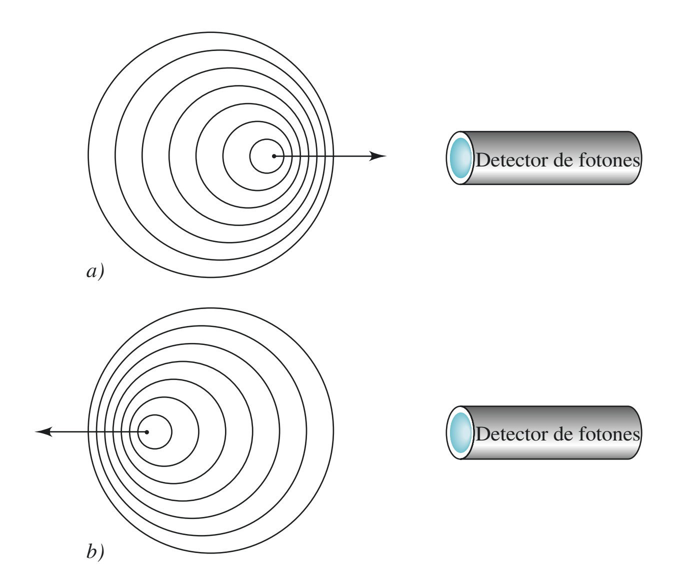


Figura 28.3 Causa del ensanchamiento Doppler. *a)* Cuando un átomo se desplaza hacia un detector de fotones y emite radiación, el detector observa crestas de onda más a menudo y detecta radiación de mayor frecuencia. *b)* Cuando un átomo se aleja del detector de fotones y emite radiación, el detector observa crestas menos a menudo y, por lo tanto, detecta radiación de menor frecuencia. El resultado en un medio energético es una distribución estadística de las frecuencias y un ensanchamiento de las líneas espectrales.

Tanto el ensanchamiento Doppler como el ensanchamiento por presión son dependientes de la temperatura.

el efecto Doppler también provoca el ensanchamiento de las líneas de absorción. Este tipo de ensanchamiento se hace más pronunciado conforme la temperatura de la flama aumenta debido al aumento de la velocidad de los átomos. El ensanchamiento Doppler puede ser un contribuyente principal a la amplitud general de la línea. Para el Na, en flamas, las amplitudes de la línea de Doppler están en el orden de entre 4×10^{-3} y 5×10^{-3} nm.

28B PRODUCCIÓN DE ÁTOMOS Y IONES

En todas las técnicas de espectroscopia atómica debemos atomizar la muestra convirtiéndola en átomos y iones en fase gaseosa. Las muestras normalmente entran en forma de disolución al atomizador, aunque en ocasiones se introducen gases y sólidos. Por lo tanto, el dispositivo de atomización normalmente debe realizar la compleja tarea de convertir las especies de un analito en disolución en una fase gaseosa con átomos libres o iones elementales.

28B.1 Sistemas para la introducción de muestra

Los dispositivos de atomización se dividen en dos clases: **atomizadores continuos** y **atomizadores discretos**. Con los atomizadores continuos, como plasmas y flamas, las muestras son introducidas en un flujo estable y continuo. En los atomizadores discretos las muestras individuales son inyectadas mediante una jeringa o un inyector automático. El atomizador discreto más común es el **atomizador electrotérmico**.

Los métodos generales para introducir muestras de una disolución en plasmas y flamas se ilustran en la figura 28.4. La **nebulización** directa se utiliza con mayor frecuencia. En este caso, el **nebulizador** introduce constantemente la muestra en la forma de un rocío fino de gotas llamado **aerosol**. Cuando una muestra es introducida continuamente en un plasma o una flama, se desarrolla una población de átomos, moléculas y iones en estado estacionario. Cuando se utiliza la inyección de flujo o una cromatografía líquida, es introducido un bloque de muestra con una concentración que varía con el tiempo. Este procedimiento da como resultado una población de vapor dependiente del tiempo. Los procesos complejos que deben ocurrir para producir átomos libres o iones elementales están ilustrados en la **figura 28.5**.

Nebulizar significa convertir un líquido en una neblina o rocío fino.

Un **aerosol** es una suspensión de partículas de líquido o sólido divididas finamente en un gas.

Las muestras de disolución discretas son introducidas al transferir una alícuota de la muestra al atomizador. La nube de vapor producida con los atomizadores electrotérmicos es transitoria debido a la cantidad limitada de muestra disponible y a la remoción del vapor por la difusión y otros procesos.

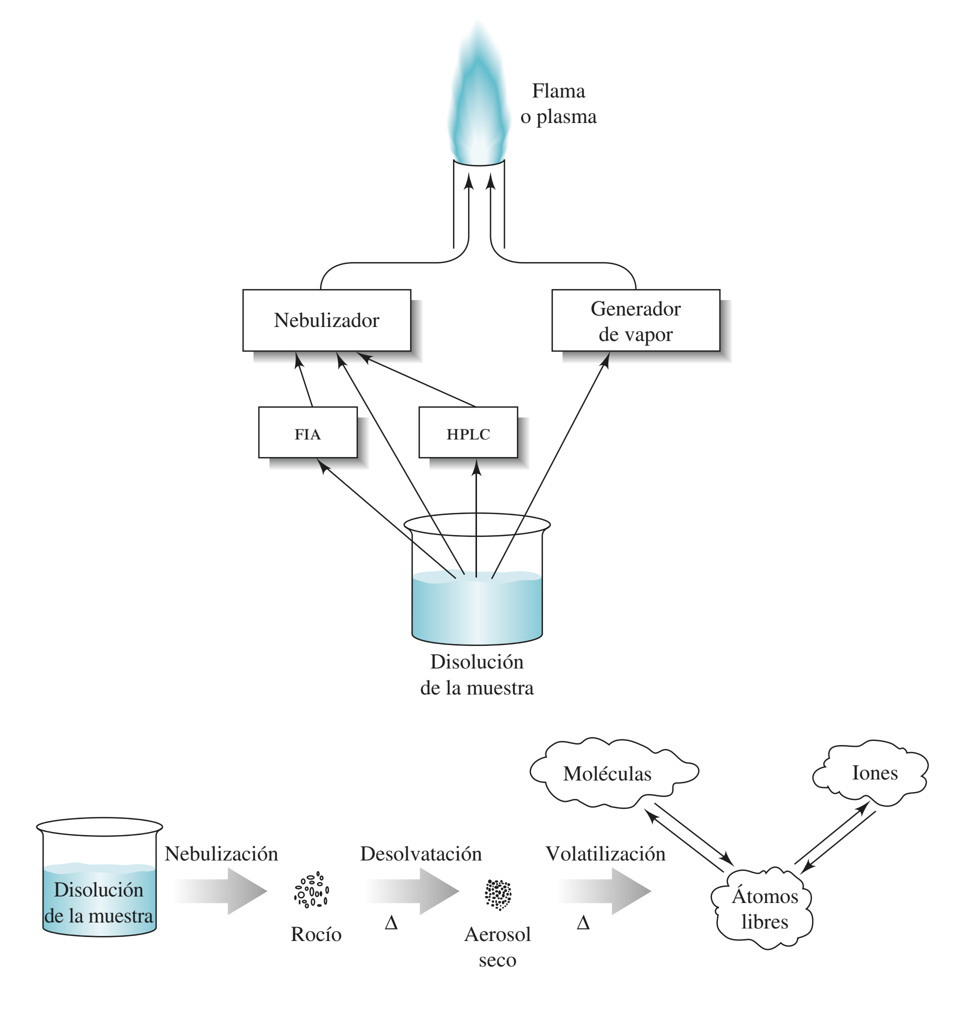


Figura 28.4 Métodos continuos de introducción de la muestra. A menudo las muestras se introducen en plasma o flamas mediante un nebulizador que produce neblina o rocío. Las muestras pueden ser introducidas directamente al nebulizador o mediante una inyección de flujo (FIA, por sus siglas en inglés) o mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés). En algunos casos, las muestras son separadas para convertirlas en un vapor mediante un generador de vapor, como un generador de hidruros o un vaporizador electrotérmico.

Figura 28.5 Procesos que conducen a la formación de átomos, moléculas y iones con la introducción continua de muestra en un plasma o flama. La disolución de la muestra es convertida en un rocío por el nebulizador. La alta temperatura de la flama o del plasma causa que el disolvente se evapore, dejando partículas de aerosol secas. El calentamiento adicional volatiliza las partículas produciendo especies atómicas, moleculares y iónicas. Estas especies se encuentran frecuentemente en equilibrio al menos en regiones localizadas.

Las muestras sólidas pueden ser introducidas en los plasmas al vaporizarlas con una chispa eléctrica o con un haz de láser. La volatilización por láser, frecuentemente llamada **ablación con láser**, se ha convertido en un método popular para introducir muestras en plasmas acoplados inductivamente. En la ablación con láser, un haz de láser de alta energía, frecuentemente un Nd:IAG o un láser de excímero, es dirigido a una porción de la muestra sólida. La muestra es entonces vaporizada por calor radiativo. La pluma de vapor producida es dirigida hacia el plasma mediante un gas transportador.

28B.2 Fuentes de plasma

Los atomizadores de plasma, disponibles en el mercado desde mediados de la década de 1970, ofrecen varias ventajas para la espectroscopia atómica analítica.[2] La atomización por plasma ha sido utilizada para emisión atómica, fluorescencia atómica y para espectroscopia de masa atómica (véase el capítulo 29).

Por definición, **un plasma** es una mezcla gaseosa conductora que contiene una concentración significativa de iones y electrones. En el plasma de argón utilizado para la espectroscopia atómica los iones y electrones del argón son las principales especies conductoras, aunque también contribuyen los cationes de la muestra. Una vez que se han

Un **plasma** es un gas caliente, parcialmente ionizado. Contiene concentraciones de iones y electrones relativamente altas.

[2]Para una discusión detallada acerca de las distintas fuentes de plasma, véase S. J. Hill, *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and Its Applications*, 2a. ed., Oxford, RU: Wiley-Blackwell, 2007; *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectroscopy*, 2a. ed., A. Montaser y D. W. Golightly, eds., Nueva York: Wiley-VCH Publishers, 1992; *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*, Partes 1 y 2, P. W. J. M. Boumans, ed., Nueva York: Wiley 1987.

formado los iones de argón en el plasma, son capaces de absorber suficiente energía de una fuente externa para mantener la temperatura en un nivel en el cual la ionización posterior sostiene al plasma indefinidamente. Mediante este mecanismo se alcanzan temperaturas tan altas como 10,000 K.

En la espectroscopia de plasma de argón se han utilizado tres fuentes de energía. Una es una fuente de arco de cd capaz de mantener una corriente de varios amperes entre los electrodos sumergidos en el plasma de argón. El segundo y el tercero son potentes generadores de radiofrecuencias y frecuencias de microondas a través de las cuales fluye el argón. De las tres, la fuente de radiofrecuencia, o **plasma acoplado inductivamente** (ICP, por sus siglas en inglés), ofrece las mayores ventajas en términos de sensibilidad y libertad de interferencia. Está disponible comercialmente en varias compañías que fabrican instrumentos para su uso en emisión óptica y espectroscopia de masas. Una segunda fuente, la **fuente de plasma de cd** (DCP, por sus siglas en inglés), ha tenido cierto éxito comercial y tiene las virtudes de simplicidad y un menor costo.

Plasmas acoplados inductivamente

La **figura 28.6** es una representación esquemática de una fuente de plasma acoplado inductivamente. La fuente consta de tres tubos de cuarzo concéntricos a través de los cuales fluyen corrientes de argón a una velocidad total de entre 11 y 17 L/min. El diámetro del tubo mayor es de alrededor de 2.5 cm. Alrededor de la parte superior del tubo se encuentra una bobina de inducción enfriada por agua y alimentada por un generador de radiofrecuencia, el cual irradia entre 0.5 y 2 kW de potencia a 27.12 o 40.68 MHz. La ionización del argón que fluye es iniciada por una chispa generada por una bobina de Tesla. Entonces, los iones que resultan y sus electrones asociados interaccionan con el campo magnético fluctuante (rotulado como H en la figura 28.6) producido por la bobina de inducción I. Esta interacción provoca que los iones y electrones en la bobina fluyan en las vías anulares cerradas mostradas en la figura. La resistencia de los iones y electrones para este flujo de carga provoca el calentamiento óhmico del plasma.

La temperatura del ICP es tan alta que debe ser aislada térmicamente del cilindro de cuarzo. El aislamiento se consigue mediante un flujo de argón tangencial alrededor de las

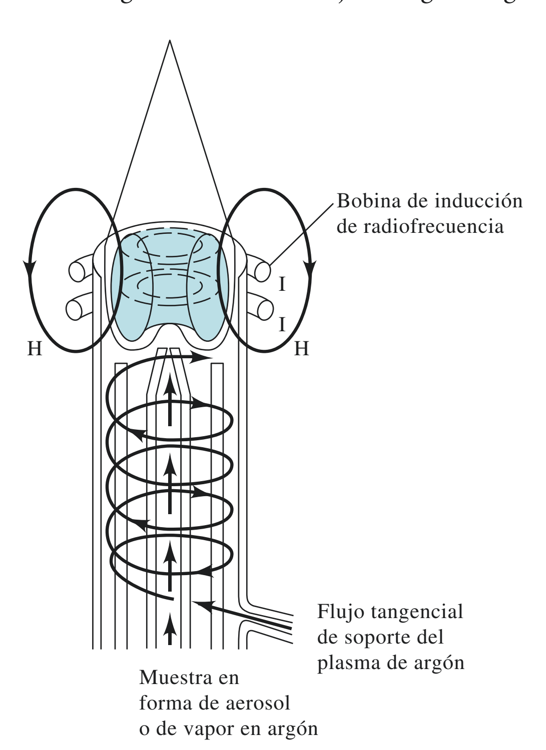


Figura 28.6 Fuente de plasma acoplado inductivamente. (Tomado de V. A. Fassel, Science, 1978, 202, 185. Reimpreso con autorización de la AAAS.)

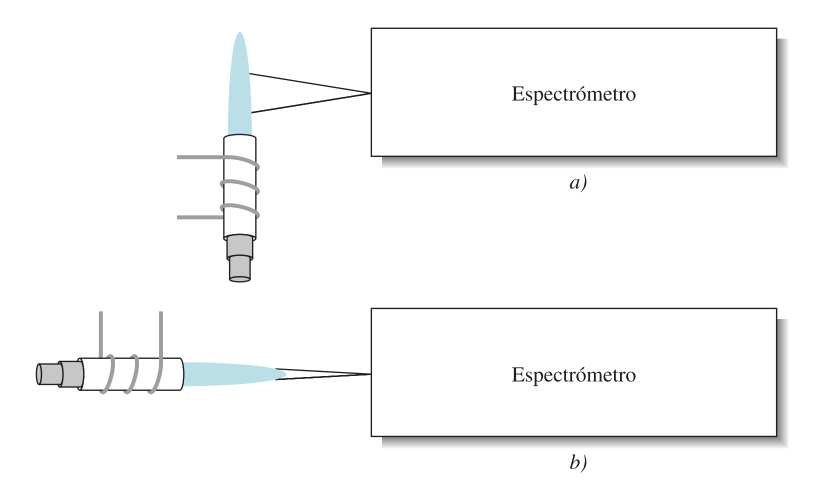


Figura 28.7 Geometrías de observación para fuentes de ICP. *a)* Geometría radial utilizada en varios espectrómetros de emisión atómica de ICP. *b)* Geometría axial utilizada en espectrómetros de masas de ICP y en varios espectrómetros de emisión atómica de ICP.

paredes del tubo, como lo indican las flechas en la figura 28.6. El flujo tangencial enfría el interior de las paredes del tubo central y centra el plasma radialmente.

La visualización del plasma a ángulos rectos, como se muestra en la **figura 28.7*a***, es llamada **geometría de observación radial**. Algunos instrumentos recientes de ICP han incorporado la geometría de observación axial, como se muestra en la figura 28.7*b*, en la cual la antorcha se ha rotado 90º. En un principio, la geometría axial se volvió popular para las antorchas que eran utilizadas como fuentes de ionización para espectrometría de masas (véase el capítulo 29). De hecho, varias compañías fabrican antorchas cuya geometría puede ser modificada de una geometría de observación axial a una radial en la espectrometría de emisión atómica. La geometría radial ofrece mayor estabilidad y precisión, mientras que la geometría axial se utiliza para alcanzar límites de detección menores.

Durante la década de 1980 salieron al mercado antorchas de baja potencia. Normalmente estas antorchas requieren de un flujo total de argón menor que 10 L/min y requieren menos de 800 W de potencia de radiofrecuencia.

Introducción de la muestra. Las muestras pueden ser introducidas en el ICP mediante un flujo de argón a alrededor de 1 L/min a través del tubo central de cuarzo. La muestra puede ser un aerosol, un vapor generado térmicamente o un polvo fino. La vía más común para introducir una muestra es través del nebulizador de vidrio concéntrico mostrado en la **figura 28.8**. La muestra es transportada hacia la parte superior mediante el **efecto de Bernoulli**. Este proceso de transporte es llamado **aspiración**. La alta velocidad del gas fragmenta el líquido en gotas finas de varios tamaños, las cuales son transportadas hacia el plasma.

Otro tipo de nebulizador popular es el de diseño de flujo cruzado. En este nebulizador, un gas fluye a alta velocidad a través de la punta de capilar en ángulos rectos, causando el mismo efecto de Bernoulli. A menudo, en este tipo de nebulizador el líquido es bombeado a través del capilar mediante una bomba peristáltica. Muchos otros tipos de nebulizadores están disponibles comercialmente para mayor eficiencia, para muestras con alto contenido de sólidos y para producir neblinas ultrafinas.

Apariencia de los plasmas y los espectros. El plasma típico tiene un núcleo blanco brillante muy intenso rematado por una cola en forma de flama. El núcleo, el cual se extiende unos cuantos milímetros por encima del tubo, produce un continuo espectral que se superpone con el espectro atómico del argón. El continuo es típico de las reacciones de recombinación ion-electrón y de la ***bremsstrahlung***, o **radiación de frenado**, la cual es una radiación continua producida cuando las partículas cargadas son frenadas o detenidas.

En la región de 10 a 30 mm por encima del núcleo, el continuo se desvanece y el plasma se vuelve ligeramente transparente. Las observaciones espectrales son realizadas generalmente entre 15 y 20 mm por encima de la bobina de inducción, donde las

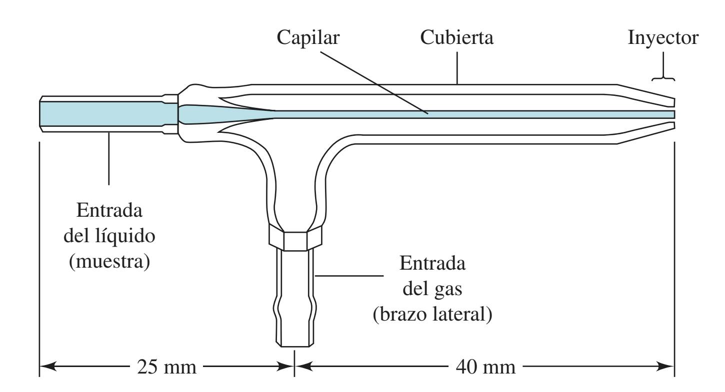


Figura 28.8 El nebulizador de Meinhard. El gas nebulizador fluye a través de una apertura que rodea concéntricamente al capilar. Este arreglo provoca una reducción de la presión en la punta y en la aspiración de la muestra. El gas de alta velocidad en la punta fragmenta la disolución en una neblina o rocío de gotas de varios tamaños. (Cortesía de Meinhard- Elemental Scientific.)

temperaturas pueden ser tan altas como 5000 o 6000 K. En esta región, la radiación de fondo consiste principalmente en líneas de Ar, bandas de emisión de OH y algunas otras bandas moleculares. Varias de las líneas del analito más sensibles en esta región del plasma corresponden a iones como Ca^+, Cd^+, Cr^+ y Mn^+. Por encima de esta segunda región se encuentra la flama de la cola, donde las temperaturas son similares a aquellas en una flama ordinaria (≈ 3000 K). Esta región de menor temperatura puede ser utilizada para determinar elementos fáciles de excitar, como los metales alcalinos.

Ionización y atomización del analito. Para el momento en que los átomos y iones del analito alcanzan el punto de observación en el plasma, han pasado alrededor de 2 ms en el plasma a temperaturas que varían entre 6000 y 8000 K. Los tiempos de residencia son entre dos y tres veces mayores y las temperaturas son considerablemente mayores que aquellas que pueden alcanzar las flamas de combustión más calientes (acetileno/óxido nitroso). Como consecuencia, la desolvatación y la vaporización se han completado prácticamente y la eficiencia de atomización es muy alta. Por lo tanto, existen menos interferencias en ICP que en las flamas de combustión. De manera asombrosa, los efectos de interferencia de la ionización son bajos o inexistentes debido a que la alta concentración de electrones, que resulta de la ionización del argón, mantiene una concentración de electrones más o menos constante en el plasma.

Hay más ventajas asociadas con el ICP en comparación con las flamas y otras fuentes de plasma. La atomización ocurre en un ambiente inerte, en contraste con las flamas, donde el ambiente es violento y altamente reactivo. Además, la temperatura de la sección transversal del plasma es relativamente uniforme. El plasma también tiene una longitud de trayectoria muy estrecha que minimiza la autoabsorción (véase la sección 28C.2). Como resultado, las curvas de calibración normalmente son lineales en varios órdenes de magnitud de la concentración. La ionización de los elementos del analito puede ser significativa en los ICP típicos. Esta característica ha conducido al uso del ICP como una fuente de ionización para espectrometría de masas, como señalamos en el capítulo 29. Una desventaja significativa del ICP es que no es muy tolerante a los disolventes orgánicos. Los depósitos de carbono tienden a acumularse en el tubo de cuarzo y pueden conducir a la contaminación cruzada y a la obstrucción del tubo.

Corriente directa (cd) y otras fuentes de plasma

Los chorros de plasma de corriente directa fueron descritos por primera vez en la década de 1920 y han sido investigados sistemáticamente como fuentes para la espectroscopia de emisión. A principios de la década de 1970 se introdujo el primer plasma de corriente directa comercial (DCP). La fuente fue muy popular, en particular entre los edafólogos y los geoquímicos para el análisis multielemental.

La **figura 28.9** es un diagrama de una fuente de plasma de cd para la excitación del espectro de emisión. Esta fuente de plasma de chorro consiste en tres electrodos arreglados en una configuración de Y invertida. Un ánodo de grafito se localiza en cada brazo

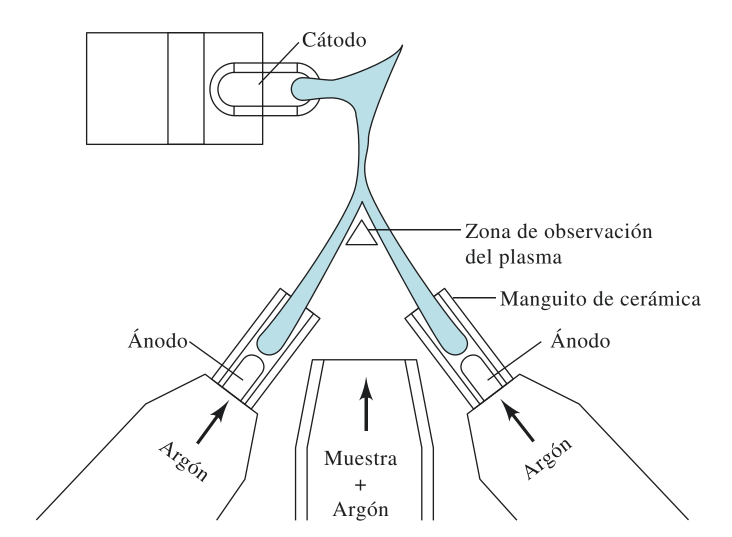


Figura 28.9 Diagrama de un chorro de plasma de cd de tres electrodos. Dos plasmas de cd separados tienen un solo cátodo común. El plasma en conjunto incinera en la forma de una Y invertida. La muestra puede ser introducida como un aerosol entre los dos ánodos de grafito. La observación de la emisión en la región por debajo del núcleo del plasma que emite fuertemente disminuye gran parte de la emisión de fondo del plasma.

de la Y y en la base invertida se localiza un cátodo de tungsteno. El argón fluye desde los dos bloques de ánodos hacia el cátodo. El chorro del plasma se forma cuando el cátodo se pone momentáneamente en contacto con los ánodos. La ionización del argón ocurre y la corriente que desarrolla ($\approx$ 14 A) genera iones adicionales para sostenerse a sí misma de manera indefinida. La temperatura es mayor que 8000 K en el núcleo del arco y de alrededor de 5000 K en la región de observación. La muestra es aspirada en el área entre los dos brazos de la Y, donde es atomizada y excitada y se observa su espectro.

Los espectros producidos por el DCP tienden a tener menos líneas que aquellos producidos por el ICP, y las líneas formadas en el DCP son más de átomos que de iones. Las sensibilidades conseguidas con el DCP parecen variar en alrededor de un orden de magnitud menor con respecto a las que se obtienen con el ICP. Las reproducibilidades de los dos sistemas son similares. Se requiere significativamente menos argón para el plasma de cd y el suministro de energía es más simple y menos caro. Además, el DCP es capaz de manejar disoluciones orgánicas y disoluciones acuosas con alto contenido de sólidos de mejor manera que el ICP. Sin embargo, debido a los tiempos de residencia tan cortos en la región de alta temperatura, la volatilización de la muestra suele no completarse con el DCP. La región óptima de observación con el DCP es tan pequeña que la óptica tiene que ser alineada con mucho cuidado para magnificar la imagen de la fuente. Además, los electrodos de grafito deben ser sustituidos cada pocas horas, mientras que el ICP requiere menor mantenimiento.

28B.3 Atomizadores de flama

Un atomizador de flama consiste en un nebulizador neumático, el cual convierte la disolución de la muestra en una neblina, o aerosol, que es introducido en un incinerador. El mismo tipo de nebulizadores que se utiliza con los ICP se utiliza con los atomizadores de flama. El nebulizador concéntrico es el más popular. En la mayoría de los atomizadores, el oxidante es un gas de alta presión, con el aerosol que contiene al oxidante siendo mezclado posteriormente con el combustible.

Los incineradores utilizados en espectroscopia de flama suelen ser los incineradores de flujo laminar previamente mezclado. La **figura 28.10** es un diagrama de un incinerador de flujo laminar comercial típico para espectroscopia de absorción atómica que utiliza un nebulizador de tubo concéntrico. El aerosol fluye en una **cámara de rocío** donde se encuentra una serie de deflectores que eliminan todo, menos las gotas más finas. Como resultado, la mayor parte de la muestra es colectada en el fondo de la cámara de rocío, donde es drenada hacia un contenedor de desecho. Las velocidades de flujo típicas de una disolución son de entre 2 a 5 mL/min. La muestra en forma de rocío también es mezclada

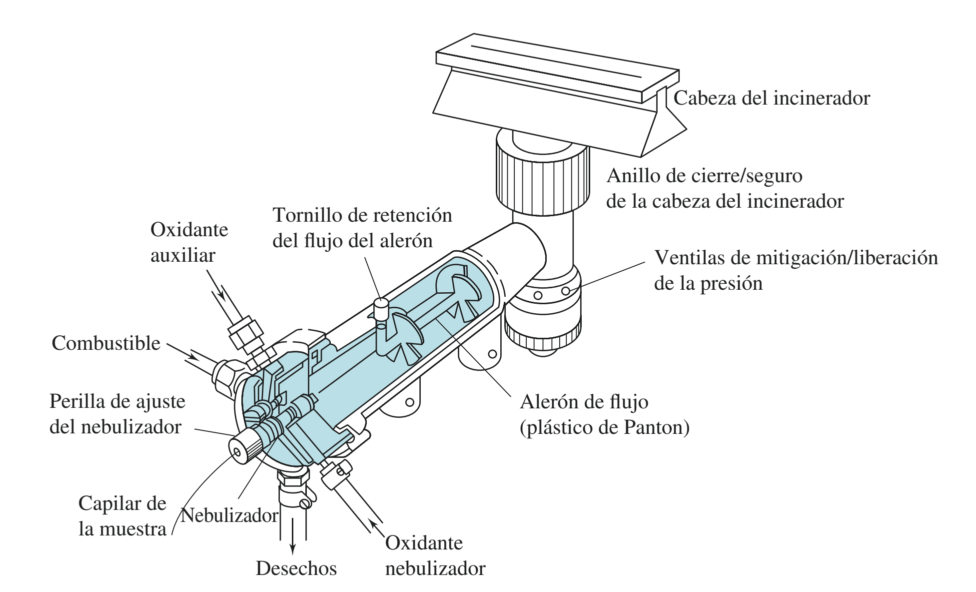
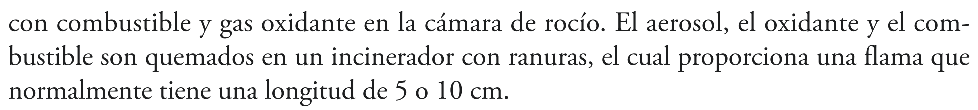


Figura 28.10 Un incinerador de flujo laminar utilizado en espectroscopia de absorción atómica de flama. (Reimpreso con autorización de Corporación PerkinElmer, Waltham, MA.)



con combustible y gas oxidante en la cámara de rocío. El aerosol, el oxidante y el combustible son quemados en un incinerador con ranuras, el cual proporciona una flama que normalmente tiene una longitud de 5 o 10 cm.

Las instrumentos modernos de absorción atómica de flama utilizan casi exclusivamente un incinerador de flujo laminar.

Los incineradores de flujo laminar como el del ejemplo mostrado en la figura 28.10 proporcionan una flama relativamente estable y una longitud de trayectoria extensa. Estas propiedades tienden a aumentar la sensibilidad y reproductibilidad de la absorción atómica. La cámara de mezclado en este tipo de incinerador contiene una mezcla potencialmente explosiva, la cual puede ser calcinada mediante retroceso si las velocidades de flujo no son suficientes. Observe que, por esta razón, el incinerador de la figura 28.10 está equipado con válvulas que liberan presión.

Propiedades de las flamas

Cuando una muestra nebulizada es transportada hacia una flama, las gotas son desolvatadas en la **zona de combustión primaria**, la cual se localiza justo por encima del incinerador, como muestra la **figura 28.11**. Las partículas sólidas finamente divididas que resultan son transportadas en el centro de la flama, llamado **cono interno**. Aquí, en la parte más caliente de la flama, las partículas son vaporizadas y convertidas en átomos gaseosos, iones elementales y especies moleculares (véase la figura 28.5). La excitación del espectro de emisión atómica también se lleva a cabo en esta región. Finalmente, los átomos, las moléculas y los iones son transportados hacia el límite exterior, o **cono externo**, donde puede ocurrir la oxidación antes de que los productos de la atomización se dispersen en la atmósfera. Debido a que la velocidad de la mezcla combustible/oxidante a través

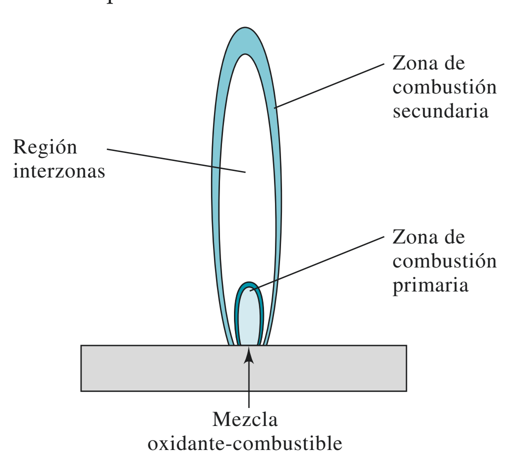


Figura 28.11 Regiones de una flama.

de la flama es alta, solo una fracción de la muestra experimenta todos estos procesos. Desafortunadamente, una flama no es un atomizador muy eficiente.

Tipos de flamas utilizadas en espectroscopia atómica

La **tabla 28.2** enlista los oxidantes y combustibles comunes encontrados en espectroscopia de flama y el intervalo aproximado de temperaturas que se puede alcanzar con estas mezclas. Observe que cuando el oxidante es el aire las temperaturas están en el intervalo de 1700 a 2400 ºC. A estas temperaturas solo las especies excitables con facilidad, como los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos, producen espectros de emisión que pueden utilizarse. Para especies de metales pesados, los cuales no son fácilmente excitados, debe utilizarse oxígeno u óxido nitroso como oxidante. Estos oxidantes producen temperaturas de entre 2500 y 3100 ºC con combustibles comunes.

TABLA 28.2

Flamas utilizadas en espectroscopia atómica

Combustible y oxidante	Temperatura, ºC
*Gas/aire	1700–1900
*Gas/O_2	2700–2800
H_2/aire	2000–2100
H_2/O_2	2500–2700
†C_2H_2/aire	2100–2400
†C_2H_2/O_2	3050–3150
†C_2H_2/N_2O	2600–2800

*Propano o gas natural
†Acetileno

Efectos de la temperatura de la flama

Tanto los espectros de emisión como los de absorción son afectados en una forma compleja por las variaciones en la temperatura de la flama. En ambos casos, las temperaturas mayores aumentan la población total de átomos de la flama y, por lo tanto, la sensibilidad. Sin embargo, con ciertos elementos, como los metales alcalinos, este aumento en la población es más que compensado por la pérdida de átomos por ionización.

La temperatura de la flama determina en gran medida la eficiencia de la atomización, la cual es la fracción del analito que es desolvatado, vaporizado y convertido en átomos libres o iones. La temperatura de la flama también determina el número relativo de átomos excitados y no excitados en una flama. En una flama de aire/acetileno, por ejemplo, los cálculos muestran que la proporción de átomos de magnesio excitados con respecto a los no excitados es de alrededor de 10^{-8}, mientras que en una flama de oxígeno/acetileno, la cual es alrededor de 700 ºC más caliente, esta proporción es de alrededor de 10^{-6}. Por lo tanto, el control de la temperatura es muy importante en los métodos de emisión de flama. Por ejemplo, con una flama de 2500 ºC, un aumento de temperatura de 10 ºC causa que el número de átomos de sodio en el estado excitado 3*p* aumente en alrededor de 3%. En contraste, la disminución correspondiente al mucho mayor número de átomos en el estado basal es de solo un 0.002%. Por lo tanto, a primera vista, los métodos de emisión, basados como lo están en la población de átomos excitados, requieren de un control de la temperatura de la flama mucho más estricto que los procedimientos de absorción en los cuales la señal analítica depende del número de átomos no excitados. Sin embargo, en la práctica, debido a la dependencia de la temperatura del paso de atomización, ambos métodos muestran dependencias similares.

El número de átomos en el estado no excitado en una flama típica supera al número de átomos excitados en un factor de entre 10^3 y 10^{10} o más. Este hecho sugiere que los métodos de absorción muestran límites de detección (LD) inferiores a los métodos de emisión. Sin embargo, muchas otras variables también influyen sobre los límites de detección y los dos métodos tienden a complementarse uno al otro en este sentido. La **tabla 28.3** ilustra este punto.

Espectros de absorción y emisión de flama

Tanto la absorción como la emisión atómica y molecular pueden ser medidas cuando una muestra es atomizada en una flama. Un espectro de emisión de flama típico se mostró en la figura 24.19. Las emisiones atómicas en este espectro están compuestas de líneas estrechas, como la correspondiente al sodio a aproximadamente 330 nm, al potasio a alrededor de 404 nm y al calcio a 423 nm. Por lo tanto, los espectros atómicos son llamados **espectros de líneas**. También están presentes bandas de emisión que son el resultado de la presencia de especies moleculares como MgOH, MgO, CaOH y OH. Estas bandas se forman cuando las transiciones vibracionales están sobrepuestas a las transiciones electrónicas para producir muchas líneas espaciadas que no son completamente resueltas por el espectrómetro. Por esta razón, los espectros moleculares son llamados **espectros de bandas**.

❮ El ancho de las líneas de emisión atómica en las flamas está en el orden de 10^{-3} nm. El ancho puede medirse con un interferómetro.

TABLA 28.3

Comparación de los Límites de Detección para Varios Elementos mediante los Métodos de Absorción Atómica de Flama y Emisión Atómica de Flama*

La emisión de flama muestra menores LD	LD similares	La AA muestra menores LD
Al, Ba, Ca, Eu, Ga, Ho, In, K, La, Li, Lu, Na, Nd, Pr, Rb, Re, Ru, Sm, Sr, Tb, Tl, Tm, W, Yb	Cr, Cu, Dy, Er, Gd, Ge, Mn, Mo, Nb, Pd, Rh, Sc, Ta, Ti, V, Y, Zr	Ag, As, Au, B, Be, Bi, Cd, Co, Fe, Hg, Ir, Mg, Ni, Pb, Pt, Sb, Se, Si, Sn, Te, Zn

*Adaptado con autorización de E. E. Pickett y S. R. Koirtyohann, *Anal. Chem.*, **1969**, *41*, 28A-42A. DOI: 10.1021/ac50159a003. Copyright 1969 Sociedad Americana de Química.

Los espectros de absorción atómica raramente son registrados, porque requieren de un espectrómetro o un interferómetro de alta resolución. Un espectro de absorción de alta resolución tendría prácticamente la misma apariencia general que el mostrado en la figura 24.19 y contendría componentes de absorción tanto atómicos como moleculares. En este caso, el eje vertical representaría la absorbancia, en lugar de la energía relativa.

Ionización en flamas

Debido a que todos los elementos se ionizan hasta cierto grado en una flama, el medio caliente contiene una mezcla de átomos, iones y electrones. Por ejemplo, cuando se atomiza una muestra que contiene bario, se establece el equilibrio

La ionización de una especie atómica en una flama es un proceso de equilibrio que puede ser descrito mediante las ecuaciones matemáticas comunes del equilibrio químico.

$$Ba \rightleftharpoons Ba^+ + e^-$$

en el cono interno de la flama. La posición de este equilibrio depende de la temperatura de la flama y de la concentración total de bario, así como de la concentración de los electrones producidos a partir de la ionización de todos los elementos presentes en la muestra. A la temperatura de las flamas más calientes (> 3000 K), casi la mitad del bario está presente en la forma iónica. Debido a que los espectros de emisión y absorción del Ba y Ba^+ son completamente distintos, aparecen dos espectros para el bario, uno para el átomo y otro para su ion. La temperatura de la flama desempeña de nuevo una función importante en la determinación de la fracción del analito ionizado.

El espectro de un átomo es completamente distinto al de su ion.

28B.4 Atomizadores electrotérmicos

Los atomizadores electrotérmicos, que aparecieron en el mercado alrededor de 1970, generalmente ofrecen una mayor sensibilidad debido a que toda la muestra es atomizada en un periodo corto y porque el tiempo promedio de residencia de los átomos en trayectoria óptica es de un segundo o más.[3] Las muestras son introducidas en un horno de volumen confinado y, por lo tanto, no están tan diluidas como lo estarían en un plasma o una flama. Los atomizadores electrotérmicos se utilizan para mediciones de absorción y fluorescencia atómica, pero en general no han sido aplicados para trabajos de emisión. Sin embargo, también son utilizados para vaporizar muestras en espectroscopia de emisión de plasma acoplado inductivamente.

En los atomizadores electrotérmicos, unos cuantos mililitros de muestra son depositados en el horno mediante una jeringa o un inyector automático. A continuación se llevan a cabo una serie de eventos programados de calentamiento: **secado**, **incinerado** y **atomización**. Durante el paso de secado, la muestra es evaporada a una temperatura relativamente baja, normalmente 110 °C. Entonces, la temperatura se aumenta a entre 300 y 1200 °C

[3]Para una descripción detallada de los atomizadores electrotérmicos, véase L. H. J. Lajunen y P. Peramaki, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, 2a. ed., Cap. 3, Cambridge, Royal Society of Chemistry, 2004; B. E. Erickson, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 543A; *Electrothermal Atomization for Analytical Atomic Spectrometry*, K. W. Jackson, ed., Nueva York: Wiley, 1999; D. J. Butcher y J. Sneddon, *A Practical Guide to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*, Nueva York: Wiley, 1998; C. W. Fuller, *Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectroscopy*, Londres: Chemical Society, 1977.

y la materia orgánica es incinerada o convertida a H_2O y CO_2. Después del incinerado, la temperatura se incrementa rápidamente a entre 2000 y 3000 °C, provocando que la muestra se vaporice y atomice. La atomización de la muestra ocurre en un periodo que va de unos cuantos milisegundos a segundos. La absorción o fluorescencia del vapor es medida en la región inmediatamente superior a la superficie calentada antes de que el vapor pueda escapar del horno.

Diseños de atomizadores

Los atomizadores comerciales electrotérmicos son hornos tubulares pequeños que son calentados eléctricamente. La **figura 28.12*a*** es una vista de una sección transversal de un atomizador electrotérmico comercial. La atomización ocurre en un tubo cilíndrico de grafito que está abierto en ambos extremos y tiene un hueco central para introducir la muestra. El tubo tiene alrededor de 5 cm de longitud y un diámetro interno menor que 1 cm. El tubo de grafito intercambiable ajusta perfectamente en un par de contactos eléctricos cilíndricos de grafito localizados en los dos extremos del tubo. Estos contactos se mantienen en una cubierta metálica enfriada con agua. Un flujo externo de gas inerte baña el tubo y previene que sea incinerado en aire. Una segunda corriente interna fluye al interior de los dos extremos del tubo y hacia el exterior del puerto central de la muestra. Esta corriente no solo excluye al aire, sino que también sirve para transportar hacia el exterior los vapores generados por la matriz de la muestra durante las primeras dos etapas de calentamiento.

La figura 28.12*b* muestra una plataforma de L'vov, la cual es utilizada frecuentemente en hornos de grafito. La plataforma también es de grafito y está localizada debajo del puerto de entrada de la muestra. La muestra es evaporada e incinerada sobre esta plataforma en la forma normal. Sin embargo, cuando se incrementa rápidamente la temperatura del tubo, la atomización se retrasa porque la muestra no se encuentra directamente sobre la pared del horno. Como consecuencia, la atomización ocurre en un ambiente en el cual la temperatura no cambia tan rápidamente como en otros atomizadores. Las señales resultantes son más reproducibles que aquellas de los sistemas convencionales.

En el mercado se pueden encontrar otros diseños de atomizadores electrotérmicos.

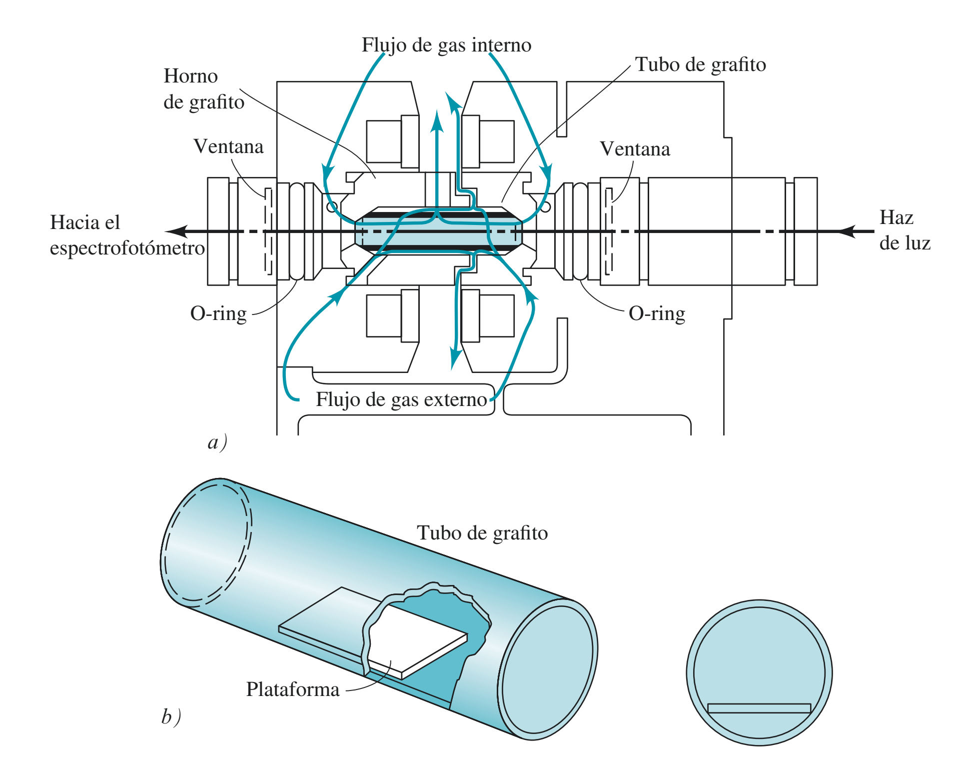


Figura 28.12 *a)* Vista de una sección transversal de un atomizador de horno de grafito. *b)* La plataforma de L'vov y su posición en el horno de grafito.
a: Reimpreso con autorización de PerkinElmer Corporation, Waltham, MA; *b*: Reimpreso con autorización de W. Slavin, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 685A, DOI: 10.1021/ ac00243a001. Derechos reservados por la Sociedad Americana de Química 1982.

Señales de salida

Las señales de salida en la AA electrotérmica son transitorias, no como las señales de estado estacionario observadas en una atomización por flama. El paso de atomización produce un pulso de vapor atómico que dura tan solo unos segundos y el vapor abandona el horno por difusión y otros procesos. La señal transitoria de absorción producida por el pulso de vapor debe ser adquirida y registrada rápidamente mediante un sistema adecuado de adquisición de datos.

28B.5 Otros atomizadores

Muchos otros tipos de dispositivos de atomización han sido utilizados en espectroscopia atómica. Las descargas de gas operadas a una baja presión han sido investigadas como fuentes de emisión atómica. La **descarga incandescente** es generada entre dos electrodos planos contenidos en un tubo cilíndrico lleno con gas a una presión de unos cuantos torr. Se utilizan láseres de alta energía para vaporizar las muestras y causar una ruptura inducida por láser. En la última técnica, la ruptura dieléctrica de un gas ocurre en el punto focal del láser. Un espectrómetro de ruptura inducida por láser (LIBS, por sus siglas en inglés) es parte del Laboratorio Científico Marte que se encuentra a bordo del vehículo espacial *Curiosity*, el cual arribó a Marte en agosto del 2012.

Un material **dieléctrico** es un material que no conduce electricidad. Al aplicar altos voltajes o radiación con un láser de alta energía, un gas puede romperse en iones y electrones, en un fenómeno conocido como **ruptutra dieléctrica**.

En los primeros días de la espectroscopia atómica, los arcos de cd y ca y las chispas de alto voltaje eran fuentes populares para emisión atómica. Este tipo de fuentes han sido reemplazadas casi totalmente por el ICP.

28C ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA

La espectrometría de emisión atómica es ampliamente utilizada en análisis elemental. Actualmente el ICP es la fuente más popular para espectrometría de emisión, aunque el DCP y las flamas aún son utilizadas en algunas circunstancias.

28C.1 Instrumentación

La **figura 28.13** muestra el diagrama de bloques de un espectrómetro de emisión de ICP. La emisión atómica o iónica del plasma es separada en sus longitudes de onda componentes por el dispositivo de aislamiento de longitud de onda. Esta separación puede realizarse en un **monocromador**, un **policromador** o en un **espectrógrafo**. El monocromador aísla una longitud de onda en un solo tiempo y en una sola apertura de salida, mientras que un policromador aísla varias longitudes de onda de manera simultánea en múltiples aperturas de salida. El espectrógrafo proporciona una gran apertura de salida para permitir que salga un intervalo de longitudes de onda. La radiación aislada

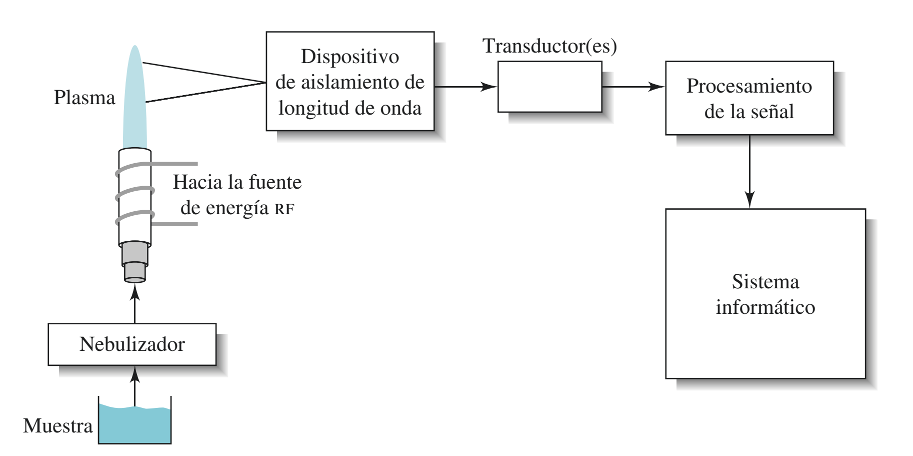


Figura 28.13 Diagrama de bloques de un espectrómetro ICP de emisión atómica típico.

es convertida en señales eléctricas mediante un transductor, transductores múltiples o un detector de matriz. Entonces, las señales eléctricas son procesadas y proporcionadas como entrada al sistema informático.

Los espectrómetros de emisión de flama y de emisión de DCP siguen el mismo diagrama de bloques, excepto porque una flama o un DCP es sustituido por el ICP de la figura 28.13. Los espectrómetros de flama frecuentemente aíslan una sola longitud de onda, mientras que los espectrómetros DCP pueden aislar múltiples longitudes de onda con un policromador.

Aislamiento de la longitud de onda

La espectroscopia de emisión se utiliza con frecuencia para las determinaciones de varios elementos. Existen dos tipos de instrumentos disponibles generalmente para este propósito. El **espectrómetro secuencial** utiliza un monocromador y escanea diferentes líneas de emisiones en secuencia. Normalmente las longitudes de onda que serán utilizadas son determinadas por el usuario en un programa informático y el monocromador cambia rápido de una longitud de onda a la siguiente. Alternativamente, los monocromadores pueden explorar un intervalo de longitudes de onda. Los **espectrómetros simultáneos** verdaderos utilizan policromadores o espectrógrafos. El **espectrómetro de lectura directa** utiliza un policromador con 64 detectores localizados en las aperturas de salida en el plano focal. Algunos espectrómetros utilizan espectrógrafos y uno o más detectores de matriz para monitorizar múltiples longitudes de onda de manera simultánea. Los dispositivos dispersivos en estos espectrómetros pueden ser rejillas, combinaciones de rejillas/prisma y rejillas de difracción tipo Echelle. Los instrumentos simultáneos por lo general son más costosos que los sistemas secuenciales.

Para las determinaciones rutinarias de emisión de flama de metales alcalinos y metales alcalinotérreos suele bastar con fotómetros de un solo filtro. Se utiliza una flama de baja temperatura para evitar la excitación de los metales más difíciles de excitar. Como consecuencia, los espectros son simples y los filtros de interferencia pueden ser utilizados para aislar las líneas de emisión deseadas. La emisión de flama fue ampliamente utilizada alguna vez en los laboratorios clínicos para la determinación de sodio y potasio. Estos métodos han sido reemplazados extensamente por métodos que utilizan electrodos selectivos de iones (véase la sección 21D).

Transductores de radiación

Los instrumentos de una sola longitud de onda a menudo utilizan transductores fotomultiplicadores, como lo hacen los espectrómetros de lectura directa. Los dispositivos de carga acoplada (DCA) se han vuelto muy populares como detectores de matriz para espectrómetros simultáneos y para algunos secuenciales. Este tipo de dispositivos solo tienen alrededor de 1 millón de píxeles para permitir una cobertura bastante amplia de longitud de onda. Un instrumento comercial utiliza un detector de dispositivo de carga acoplada con arreglo segmentado que permite monitorizar simultáneamente más de una longitud de onda.

Sistemas y programas informáticos

Los espectrómetros comerciales ahora están equipados con ordenadores y programas muy potentes. La mayoría de los nuevos sistemas de emisión ICP ofrecen programas que puede asistir en la selección de la longitud de onda, calibración, corrección de fondo, corrección entre elementos, deconvolución espectral, calibración de adiciones de estándar, gráficas de control de calidad y generación de reportes.

28C.2 Fuentes de no linealidad en la espectrometría de emisión atómica

Los resultados cuantitativos en la espectrometría de emisión atómica normalmente se basan en el método de los estándares externos (véase la sección 8D.2). Por muchas razones,

preferimos las curvas de calibración que son lineales o que al menos siguen una relación predecible. A altas concentraciones, la principal causa de la no linealidad cuando se utilizan transiciones de resonancia es la **autoabsorción**. Aun a concentraciones mayores, la mayor parte de los átomos del analito se encuentran en el estado basal con solo una pequeña fracción en el estado excitado. Cuando los átomos excitados del analito emiten radiación, los fotones resultantes pueden ser absorbidos por los átomos del analito en estado basal puesto que estos átomos tienen precisamente los mismos niveles de energía para la absorción. En los medios en los que la temperatura no es homogénea, las líneas de resonancia pueden ensancharse considerablemente e incluso tener una depresión en el centro debido a un fenómeno conocido como **autorreversión**. En la emisión de flama, la autoabsorción se observa normalmente en disoluciones con concentraciones entre 10 y 100 μg/mL. Por lo general, en los plasmas la autoabsorción no se presenta hasta que las concentraciones son mayores. Esto es debido a que la longitud de la trayectoria óptica es menor para la absorción en el plasma que en la flama.

A bajas concentraciones, la ionización del analito puede causar la no linealidad en las curvas de calibración cuando se utilizan líneas atómicas. Con las fuentes de ICP y DCP, las altas concentraciones de electrones en el plasma tienden a actuar como un amortiguador ante los cambios en el grado de ionización del analito con la concentración. Cuando las líneas de emisión iónica son utilizadas con el ICP, las no linealidades causadas por la ionización posterior son pocas porque eliminar un segundo electrón es más difícil que remover el primer electrón. Los cambios en las características del atomizador, como la velocidad de flujo, temperatura y eficiencia, con la concentración del analito pueden ser otra causa de la no linealidad.

Las curvas de calibración de la emisión de flama son a menudo lineales alrededor de dos o tres decenas en la concentración. Las fuentes de ICP y DCP pueden manifestar intervalos lineales muy anchos, frecuentemente de cuatro a cinco decenas en concentración.

28C.3 Interferencias en la espectrometría de emisión atómica de plasma y flama

Muchos de los efectos de interferencia causados por los concomitantes son similares en la emisión atómica de plasma y en la de flama. Sin embargo, algunas técnicas pueden ser propensas a ciertas interferencias y pueden estar exentas de otras. Los efectos de interferencia son divididos convenientemente en interferencias del blanco e interferencias del analito.

Interferencias del blanco

Una **interferencia del blanco**, o **aditiva**, produce un efecto que es independiente de la concentración del analito. Estos efectos podrían ser reducidos o eliminados si fuera posible preparar un blanco perfecto y analizado bajo las mismas condiciones. Una **interferencia espectral** es un ejemplo. En la espectroscopia de emisión, cualquier elemento, distinto del analito, que emite radiación entre el paso de banda del dispositivo de selección de la longitud de onda o que provoca la aparición de radiación errante entre el paso de banda provoca una interferencia del blanco.

Las **interferencias espectrales** son ejemplos de interferencias del blanco. Éstas producen un efecto interferente que es independiente de la concentración del analito.

Un ejemplo de una interferencia del blanco es el efecto de la emisión del sodio a 285.28 nm en la determinación de Mg a 285.21nm. Con un espectrómetro de resolución moderada, cualquier sodio contenido en la muestra causaría lecturas altas para el magnesio, a menos que se sustrajera de un blanco de reactivos la cantidad correcta de sodio. Este tipo de líneas de interferencia puede, en principio, ser disminuida al mejorar la resolución del espectrómetro. En la práctica, sin embargo, el usuario raramente tiene la oportunidad de cambiar la resolución del espectrómetro. En los espectrómetros de multielementos, las mediciones a longitudes de onda múltiples pueden ser utilizadas a diferentes tiempos para determinar los factores de corrección para aplicarlos a una especie interferente. Este tipo

de correcciones entre elementos son un lugar común con los espectrómetros de ICP modernos controlados por ordenador.

La emisión de banda molecular puede ser otra causa de la interferencia del blanco. Esta interferencia es particularmente problemática en la espectrometría de flama donde la baja temperatura y la atmósfera reactiva aumentan la probabilidad de producir especies moleculares. Como ejemplo, una alta concentración de Ca en una muestra puede producir una banda de emisión del CaOH, lo cual puede ocasionar una interferencia del blanco si ocurre en la longitud de onda del analito. Normalmente mejorar la resolución del espectrómetro no reducirá la emisión de banda porque las líneas estrechas del analito se superponen a una banda ancha de emisión molecular. La radiación de fondo en un plasma o flama a menudo es bien compensada mediante las mediciones de una disolución del blanco.

Interferencias del analito

Las **interferencias del analito**, o **multiplicativas**, modifican por sí mismas la magnitud de la señal del analito. Este tipo de interferencias suelen no ser espectrales por naturaleza, sino más bien efectos físicos o químicos.

Las interferencias químicas, físicas y de ionización son ejemplos de **interferencias del analito**. Estas interferencias influyen por sí mismas sobre la magnitud de la señal del analito.

Las **interferencias físicas** pueden alterar los procesos de aspiración, nebulización o volatilización. Las sustancias en la muestra que cambian la viscosidad de la disolución, por ejemplo, pueden alterar la velocidad de flujo y la eficiencia del proceso de nebulización. Los componentes del combustible, como los disolventes orgánicos, pueden modificar la temperatura de la atomización y, por lo tanto, afectan indirectamente la eficiencia de la atomización.

Las **interferencias químicas** normalmente son específicas de analitos particulares. Ocurren en la conversión de la partícula sólida o fundida después de la desolvatación en átomos libres o iones elementales. Los componentes que influyen sobre la volatilización de las partículas del analito causan este tipo de interferencia y a menudo son llamadas **interferencias por la volatilización del soluto**. Por ejemplo, en algunas flamas la presencia de fosfato en la muestra puede alterar la concentración atómica de calcio en la flama debido a la formación de complejos poco volátiles. Este tipo de efectos en ocasiones pueden ser eliminados o moderados mediante el uso de temperaturas mayores. Alternativamente, se pueden utilizar **agentes de liberación**, los cuales son especies que reaccionan de manera preferencial con el interferente y evitan su interacción con el analito. Por ejemplo, el agregar un exceso de Sr o La minimiza la interferencia del fosfato sobre el calcio porque estos cationes forman compuestos más estables con el fosfato que el calcio y, por lo tanto, liberan al analito.

Los **agentes de liberación** son cationes que reaccionan selectivamente con los aniones y evitan que interfieran en la determinación de un analito catiónico.

Los **agentes protectores** evitan la interferencia al formar especies estables pero volátiles con el analito. Tres reactivos comunes para este propósito son EDTA, 8-hidroxiquinolina y APCD (la sal de amonio del ácido 1-pirrolidina-carboditioco). Por ejemplo, la presencia de EDTA ha demostrado minimizar o eliminar las interferencias causadas por silicio, fosfato y sulfato en la determinación de calcio.

Las sustancias que alteran la ionización del analito también provocan **interferencias por ionización**. La presencia de un elemento fácilmente ionizado, como K, puede alterar el grado de ionización de un elemento que se ioniza con menor facilidad, como el Ca. En las flamas pueden ocurrir efectos relativamente grandes, a menos que se agregue a propósito un elemento fácilmente ionizado a la muestra en cantidades relativamente grandes. Estos **supresores de la ionización** contienen elementos como K, Na, Li, Cs o Rb. Cuando son ionizados en la flama, estos elementos producen electrones, los cuales desplazan el equilibrio de la ionización del analito hacia los átomos neutros.

Un **supresor de la ionización** es una especie que se ioniza fácilmente y que produce una alta concentración de electrones en una flama y suprime la ionización del analito.

28C.4 Aplicaciones

El ICP se ha convertido en la fuente más utilizada para la espectroscopia de emisión. Su éxito radica en su alta estabilidad, bajo ruido, bajo fondo y libertad de muchas interferencias. Sin embargo, el ICP es relativamente costoso tanto para adquirirlo como para operarlo. Además, los usuarios requieren de un entrenamiento extenso para manejar y

mantener estos instrumentos. Aun así, los sistemas computarizados con su programa sofisticado han reducido la carga de manera sustancial.

El ICP se utiliza ampliamente en la determinación de metales traza en muestras ambientales, como agua potable, aguas residuales y suministros de agua subterránea. También se utiliza para determinar metales traza en productos del petróleo, en alimentos, en muestras geológicas y en materiales biológicos. El ICP ha demostrado ser particularmente útil en el control de calidad industrial. El DCP ha encontrado un nicho significativo en la determinación de metales traza en el suelo y en las muestras geológicas. La emisión de flama aún es utilizada en algunos laboratorios clínicos para determinar Na y K.

En forma simultánea, las determinaciones de multielementos que utilizan fuentes de plasma han ganado popularidad. Estas determinaciones hacen posible identificar correlaciones y extraer conclusiones que eran imposibles con las determinaciones simples. Por ejemplo, las determinaciones de multielementos de metales traza pueden ayudar a determinar el origen de los productos del petróleo encontrados en derrames del combustible o para identificar fuentes de contaminación.

28D ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

En la actualidad, la espectroscopia de absorción atómica (AAS , por sus siglas en inglés) es el método atómico más utilizado de todos los enlistados en la tabla 28.1 debido a su simplicidad, eficiencia y bajo costo relativo. La técnica fue introducida en 1955 por Walsh en Australia y por Alkemade y Milatz en los Países Bajos.[4] El primer espectrómetro de absorción atómica (AA, por sus siglas en inglés) comercial fue introducido en 1959 y el uso de esta técnica creció de manera explosiva después de ello. La razón por la cual los métodos de absorción atómica no se utilizaron ampliamente hasta ese momento estaba directamente relacionada con los problemas creados por los anchos estrechos de las líneas de absorción atómica, como se explica en la sección 28A.4 (véase la lámina a color 17, del material de apoyo al final del libro, para el espectro solar y algunas líneas de absorción atómica).

28D.1 Efectos de los anchos de línea en la absorción atómica

Los anchos de las líneas de absorción atómica son mucho menores que los anchos de banda efectivas de la mayoría de los monocromadores.

Ningún monocromador ordinario es capaz de producir una banda de radiación tan estrecha como el ancho de una línea de absorción atómica (de 0.002 a 0.005 nm). Como resultado, el uso de radiación que ha sido aislada de una fuente continua de un monocromador inevitablemente causa desviaciones instrumentales de la ley de Beer (véase la discusión acerca de las desviaciones de la ley de Beer en la sección 24C.3). Además, debido a que la fracción de radiación absorbida de este tipo de haz es pequeña, el transductor recibe una señal que es poco atenuada (es decir, $P \rightarrow P_0$) y así la sensibilidad de la medición se reduce. Este efecto es ilustrado por la curva inferior en la figura 24.17 (página 673).

El problema creado por lo estrecho de las líneas de absorción se supera al utilizar radiación de una fuente que no solo emite una *línea de la misma longitud de onda* que la seleccionada para la medición de la absorción, sino también una que es *más estrecha*. Por ejemplo, una lámpara de vapor de mercurio es seleccionada como la fuente de radiación externa para la determinación de mercurio. Los átomos del mercurio en forma gaseosa que son excitados eléctricamente en este tipo de lámpara regresan al estado basal al *emitir* radiación con longitudes de onda idénticas a las longitudes de onda *absorbidas* por los átomos de mercurio del analito en la flama. Como la lámpara es operada a menor temperatura que aquella de la flama, el ensanchamiento Doppler y por presión de las líneas de emisión de mercurio de la lámpara son menores que el ensanchamiento correspondiente

[4]A. Walsh, *Spectrochim. Acta*, **1955**, *7*, 108, DOI: 10.1016/0371-1951(55)80013-6; C. Th. J. Alkemade y J. M. W. Milatz, *J. Opt. Soc. Am.*, **1955**, *45*, 583.

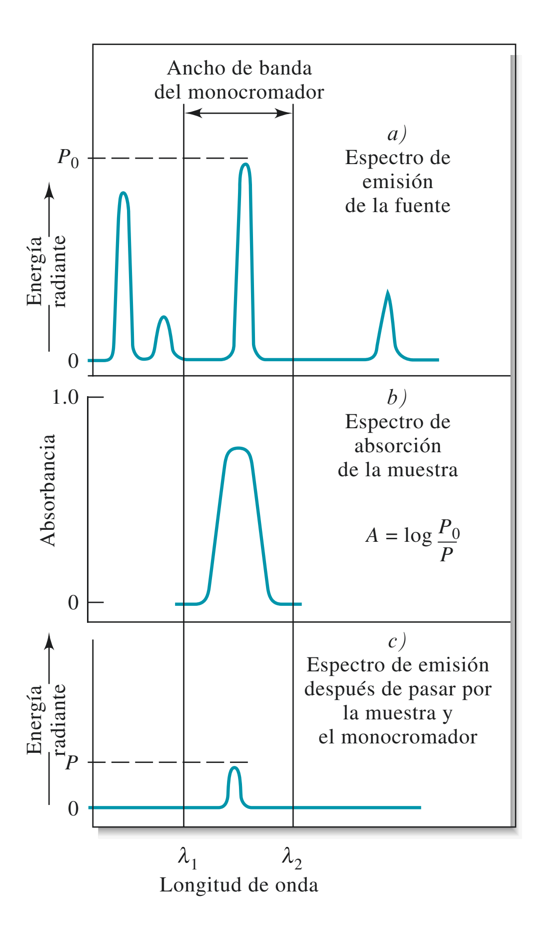


Figura 28.14 Absorción atómica de una línea de emisión estrecha de una fuente. Las líneas de la fuente en *a)* son muy estrechas. Una línea es aislada mediante un monocromador. La línea es absorbida por la línea de absorción más ancha del analito en la flama *b)*, resultando en una atenuación *c)* de la radiación de la fuente. Puesto que la mayor parte de la radiación de la fuente ocurre en el pico de la línea de absorción, se obedece la ley de Beer.

a las líneas de absorción del analito en la flama caliente que mantiene la muestra. Los anchos de banda efectivas de las líneas emitidas por la lámpara son, por lo tanto, significativamente menores que los anchos de banda correspondientes a las líneas de absorción del analito en la flama.

La **figura 28.14** ilustra la estrategia generalmente utilizada en la medición de absorbancias en los métodos de absorción atómica. La figura 28.14a muestra cuatro líneas de *emisión* estrechas de una fuente típica de absorción atómica. También se muestra cómo una de estas líneas es aislada mediante un filtro o monocromador. La figura 28.14*b* muestra el *espectro de absorción* la flama para el analito entre las longitudes de onda λ_1 y λ_2. Observe que el ancho de banda de la línea de absorción en la flama es considerablemente mayor que el ancho de la línea de emisión de la lámpara. Como muestra la figura 28.14*c*, la intensidad del haz incidente P_0 disminuye a P después de pasar a través de la muestra. Debido a que el ancho de banda de la línea de emisión de la lámpara es considerablemente menor que el ancho de banda de la línea de absorción en la flama, se espera que $\log P_0/P$ esté relacionado de manera lineal con la concentración.

28D.2 Instrumentación

La instrumentación para la AA puede ser muy simple, como se representa en la **figura 28.15** para un espectrómetro de AA de un solo haz.

Fuentes de línea

La fuente de radiación más útil para la espectroscopia de absorción atómica es la **lámpara de cátodo hueco**, cuyo esquema se presenta en la **figura 28.26**. Consiste en un ánodo de tungsteno y un cátodo cilíndrico sellados en un tubo de vidrio que contiene un gas inerte,

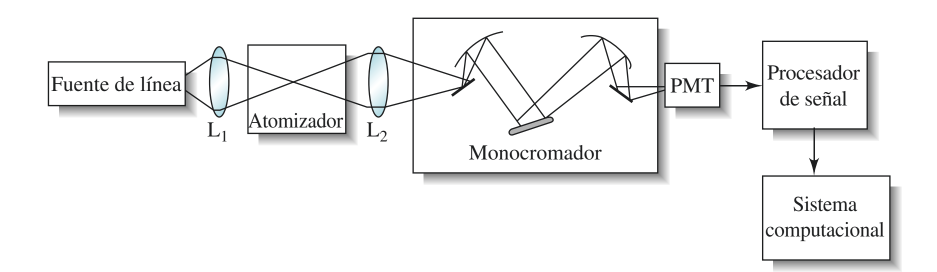


Figura 28.15 Diagrama de bloque de un espectrómetro de absorción atómica de un solo haz. La radiación de la fuente de línea es enfocada sobre el vapor atómico en una flama o un atomizador electrotérmico. La fuente de radiación atenuada entra entonces en un monocromador que aísla la línea de interés. A continuación el poder radiante de la fuente, atenuado por la absorción, es convertido en una señal eléctrica por el tubo fotomultiplciador (PMT, por sus siglas en inglés). Así, la señal es procesada y dirigida hacia un sistema computacional para su salida.

como el argón, a una presión de 1 a 5 torr. El cátodo es fabricado a partir del metal del analito o sirve como soporte para dicho metal.

Si se aplica una diferencia de potencial de alrededor de 300 V a través de los electrodos, el argón se ioniza y los cationes de argón y los electrones migran hacia los dos electrodos, se genera una corriente de entre 5 y 10 mA. Si el potencial es lo suficientemente grande, los cationes chocarán con el cátodo con suficiente energía para expulsar algunos de los átomos del metal y para producir una nube atómica. Este proceso es llamado **expulsión**. Algunos de los átomos de metal expulsados se encuentran en estado excitado y emiten sus longitudes de onda características conforme regresan a su estado basal. Recuerde que los átomos que producen líneas de emisión en la lámpara están a una temperatura y una presión considerablemente menores que los átomos del analito en la muestra. Como resultado, las líneas de emisión de la lámpara son más estrechas que las líneas de emisión de la flama. Los átomos de metal expulsados eventualmente difunden de regreso hacia la superficie del cátodo o a las paredes de la lámpara y son depositados.

La **expulsión** es un proceso en el cual los átomos o iones son expulsados de una superficie por un haz de partículas cargadas.

Existen lámparas de cátodo hueco de alrededor de 70 elementos disponibles a través de algunos distribuidores comerciales. Para algunos elementos, existen lámparas de alta intensidad que ofrecen una intensidad de un orden de magnitud mayor que las lámparas normales. Algunas lámparas de cátodo hueco tienen un cátodo que contiene más de un elemento y proporcionan líneas espectrales para la determinación de varias especies. El desarrollo de la lámpara de cátodo hueco es considerado ampliamente como el evento más importante en la evolución de la espectroscopia de la absorción atómica.

Las lámparas de cátodo hueco facilitan la espectroscopia de absorción atómica.

Además de las lámparas de cátodo hueco, las **lámparas de descarga sin electrodos** son otra fuente de espectros de líneas atómicas. Estas lámparas son frecuentemente uno o dos órdenes de magnitud más intensas que sus contrapartes de cátodo hueco. Una lámpara de descarga sin electrodos típica está construida a partir de un tubo de cuarzo sellado que contiene un gas inerte, como el argón, a una presión de unos cuantos torr y una pequeña cantidad del analito metálico (o de su sal). La lámpara no contiene electrodos, sino que es energizada por un campo intenso de radiación de radiofrecuencias o microondas. El argón se ioniza en este campo y los iones son acelerados mediante el componente de alta frecuencia del campo hasta que adquieren suficiente energía para excitar (por colisión) a los átomos del analito metálico.

Existen lámparas comerciales de descarga sin electrodos para varios elementos. Son particularmente útiles para determinar elementos como As, Se y Te donde la intensidad de las lámparas de cátodo hueco son bajas.

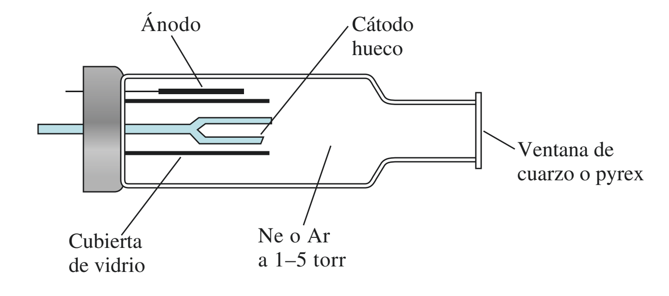


Figura 28.16 Diagrama de una lámpara de cátodo hueco.

Modulación de la fuente

En una medición de absorción atómica es necesario discriminar entre la radiación de una lámpara de cátodo hueco o de una lámpara de descarga sin electrodos y de la del atomizador. Gran parte de la radiación del atomizador es eliminada por el monocromador, el cual siempre está localizado entre el atomizador y el detector. Sin embargo, la excitación térmica de una fracción de los átomos del analito en una flama produce radiación de la longitud de onda a la cual se ajustó el monocromador. Debido a que esta radiación no es eliminada, actúa como una fuente potencial de interferencia.

El efecto de la emisión del analito se supera al **modular** la salida de la lámpara de cátodo hueco de tal forma que su intensidad fluctúe a una frecuencia constante. El transductor recibe entonces una señal alternante de la lámpara de cátodo hueco y una señal continua de la flama, y convierte ambas señales en los tipos correspondientes de corriente eléctrica. Un sistema electrónico elimina posteriormente la señal no modulada de cd producida por la flama y pasa la señal de ca de la fuente hacia un amplificador y finalmente a un dispositivo de lectura.

La **modulación** se define como el cambio de una propiedad de una forma de onda, llamada el **transportador**, mediante la señal deseada tal que el transportador transmite información acerca de la señal deseada. Las propiedades típicamente alteradas son frecuencia, ancho o longitud de onda. En la AAS, la amplitud de la fuente de radiación es modulada, pero el fondo y la emisión del analito no lo son y son observadas como señales de ca y cd.

La modulación puede alcanzarse al colocar una cuchilla circular accionada por un motor *entre la fuente y la flama*, como se representa en la **figura 28.17**. Algunos segmentos de la cuchilla metálica han sido removidos para que la radiación pase a través del dispositivo la mitad del tiempo y sea bloqueada la otra mitad. Al rotar la cuchilla a una velocidad constante, el haz que alcanza la flama varía periódicamente de una intensidad de cero a una intensidad máxima y después de regreso a cero. Alternativamente, el suministro de energía para la fuente puede ser diseñado para abastecer de forma alternante energía a manera de pulsos a las lámparas de cátodo hueco.

❮ La modulación de la fuente a menudo se consigue mediante una cuchilla del haz o al hacer, electrónicamente, que la fuente emita pulsos.

Instrumento completo de absorción atómica

Un instrumento de absorción atómica contiene los mismos componentes básicos que un instrumento diseñado para las mediciones de absorción molecular, como se muestra en la figura 28.15 para un sistema de un solo haz. Numerosos fabricantes ofrecen instrumentos tanto de uno como de dos haces. Tanto el grado de sofisticación como el costo (más de varios miles de dólares) son considerables.

Fotómetros. Como mínimo, un instrumento para espectroscopia de absorción atómica debe ser capaz de proporcionar un ancho de banda suficientemente estrecho para aislar, en una medición, la línea seleccionada de otras líneas que pudieran interferir o disminuir la sensibilidad del método. Un fotómetro equipado con una fuente de cátodo hueco y filtros es suficiente para medir concentraciones de metales alcalinos, los cuales solo tienen unas cuantas líneas de resonancia ampliamente espaciadas en la región visible. Un fotómetro más versátil se vende con filtros de interferencia y lámparas intercambiables. Para determinar cada elemento se utilizan un filtro y una lámpara distintos. Se dice que se han obtenido resultados satisfactorios para la determinación de 22 metales.

Espectrofotómetros. La mayoría de las mediciones de AAS son realizadas con instrumentos equipados con un monocromador de rejilla para aislar radiación ultravioleta/visible. La figura 28.17 es un esquema de un instrumento típico de doble haz. La radiación

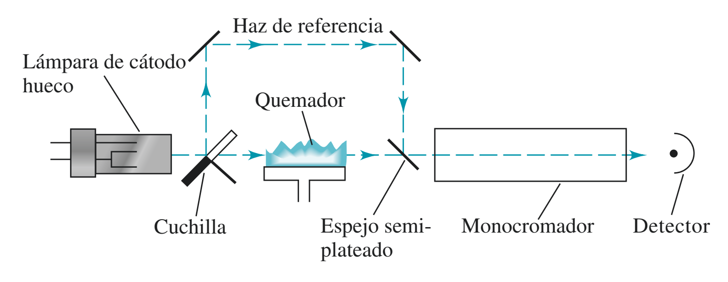


Figura 28.17 Trayectorias ópticas en un espectrofotómetro de doble haz de absorción atómica. La cuchilla convierte la radiación del cátodo hueco en una señal alternante en el detector, mientras que la emisión de la flama es una señal de cd continua.

desde la lámpara de cátodo hueco es bloqueada y dividida mecánicamente en dos haces, uno de los cuales pasa a través de la flama y el otro, alrededor de la flama. Un espejo semiplateado regresa ambos haces hacia una sola trayectoria por la cual pasan ambos de forma alternante a través del monocromador y hacia el detector. El procesador de la señal separa entonces la señal de ca generada por la fuente de luz bloqueada de la señal de cd producida por la flama. El logaritmo de la relación de los componentes de la referencia y la muestra de la señal de ca es entonces computada y enviada hacia un ordenador o un dispositivo de lectura para ser desplegado como absorbancia.

Corrección de fondo

La absorción del atomizador de flama, por sí misma o como parte de los concomitantes introducidos en el atomizador de flama o electrotérmico puede provocar graves problemas en la absorción atómica. Debido a que las líneas de cátodo hueco son muy estrechas, las interferencias por la absorción de la línea del analito por otros átomos son poco comunes. Por otra parte, las especies moleculares pueden absorber la radiación y causar errores en las mediciones de AA.

La absorbancia total medida, A_T, en AA es la suma de la absorbancia del analito, A_A, más la absorbancia de fondo, A_B:

$$A_T = A_A + A_B \tag{28.1}$$

Los esquemas de corrección de fondo tratan de medir A_B además de A_T. Entonces se calcula la absorbancia verdadera $A_A = A_T - A_B$.

La **corrección de fondo de una fuente continua** utiliza una lámpara de deuterio para obtener un estimado de la absorbancia de fondo. La absorbancia corregida es obtenida al calcular la diferencia entre las dos.

Corrección de fondo de una fuente continua. Un esquema popular para la corrección del ruido de fondo en espectrómetros comerciales de AA es la técnica de la lámpara de continuo. En este esquema, una lámpara de deuterio y el cátodo hueco del analito son dirigidos a través de un atomizador a diferentes tiempos. La lámpara de cátodo hueco mide la absorbancia total, A_T, mientras que la lámpara de deuterio proporciona un estimado de la absorbancia de fondo, A_B. El sistema informático o la electrónica de procesamiento calculan la diferencia y reporta la absorbancia corregida con respecto al fondo. Este método tiene limitantes para elementos con líneas en la región visible porque la intensidad de la lámpara de D_2 es muy baja en esta región.

La **corrección de fondo de Smith-Hieftje** utiliza una lámpara de cátodo hueco que primero recibe pulsos a una corriente baja y después a una corriente alta. La absorbancia total se obtiene del modo de baja corriente, mientras que el fondo es estimado durante el pulso de alta corriente.

Corrección de fondo mediante una lámpara de cátodo hueco pulsada. En esta técnica, frecuentemente llamada **corrección de fondo de Smith-Hieftje**, el cátodo hueco del analito recibe pulsos de una baja corriente (5 a 20 mA) durante 10 ms normalmente y después a una corriente alta (100 a 500 mA) durante 0.3 ms. Durante el pulso de corriente baja se mide la absorbancia del analito más la absorbancia de fondo (A_T). Durante el pulso de corriente alta, la línea de emisión del cátodo hueco se ensancha. El centro de la línea puede ser autoabsorbido de tal modo que gran parte de la línea a la longitud de onda del analito se pierde. Por lo tanto, durante el pulso de corriente alta se obtiene una buena estimación de la absorbancia de fondo, A_B. El ordenador del instrumento calcula entonces la diferencia, la cual es una estimación de A_A, la absorción verdadera del analito.

Corrección de fondo mediante el efecto Zeeman. La corrección de fondo con atomizadores electrotérmicos puede realizarse mediante el efecto de Zeeman. En una corrección de fondo de Zeeman, un campo magnético separa las líneas espectrales que normalmente son de la misma energía (degenerada) en componentes con diferentes características de polarización. La absorción del analito y la del fondo pueden separarse debido a sus distintos comportamientos magnéticos y de polarización.[5]

[5]Para mayor información, consulte D. A. Skoog, F. J. Holler, y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6a. ed., Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007, pp. 242–243.

28D.3 Absorción atómica de flama

La AA de flama ofrece un medio sensible para la determinación de entre 60 y 70 elementos. El método es muy adecuado para mediciones rutinarias realizadas por operadores con poca experiencia. Debido a que se requiere de una lámpara de cátodo hueco para cada elemento, solo se puede determinar un elemento a la vez, lo cual es la mayor desventaja de la AA.

Región de la flama para mediciones cuantitativas

La **figura 28.18** muestra la absorbancia de tres elementos como una función de la distancia por encima de la cabeza del quemador. Para magnesio y plata, el aumento inicial en la absorbancia es una consecuencia de la mayor exposición a la alta temperatura de la flama, lo que conduce a una mayor concentración de átomos en la trayectoria de la radiación. Sin embargo, la absorbancia para el magnesio alcanza un máximo cerca del centro de la flama y disminuye conforme se lleva a cabo la oxidación del magnesio a óxido de magnesio. La plata no experimenta este efecto porque es mucho más resistente a la oxidación. Para el cromo, el cual forma óxidos muy estables, la absorbancia máxima se encuentra inmediatamente por encima del quemador. La formación de óxido de cromo comienza tan pronto como se forman los átomos de cromo.

La figura 28.18 muestra que la región óptima de una flama utilizada en una determinación debe cambiar de elemento a elemento y que la posición de la flama con respecto a la fuente debe ser reproducida durante la calibración y la medición. Generalmente la posición de la flama es ajustada para dar una lectura máxima de absorción para el elemento que será determinado.

Análisis cuantitativo

Los análisis cuantitativos a menudo se basan en calibraciones estándar externas (véase la sección 8D.2). En la absorción atómica, las desviaciones de la linealidad ocurren con más frecuencia que en la absorción molecular. Por lo tanto, los análisis no deben basarse nunca en la medición de un solo estándar bajo el supuesto de que se cumple la ley de Beer. Además, la producción de un vapor atómico involucra muchas variables incontrolables, de tal forma que la absorbancia de al menos una disolución estándar debe ser medida en cada ocasión que se realiza un análisis. Frecuentemente se utilizan dos estándares cuyas absorbancias se encuentran por debajo y por encima (soporte) de la absorbancia de la muestra. Cualquier desviación del estándar de su valor de calibración original puede ser aplicada como una corrección.

Los métodos de adición de estándares, descritos en la sección 8D.3, también son utilizados extensamente en la AAS como un intento para compensar las diferencias entre la composición de los estándares y las muestras.

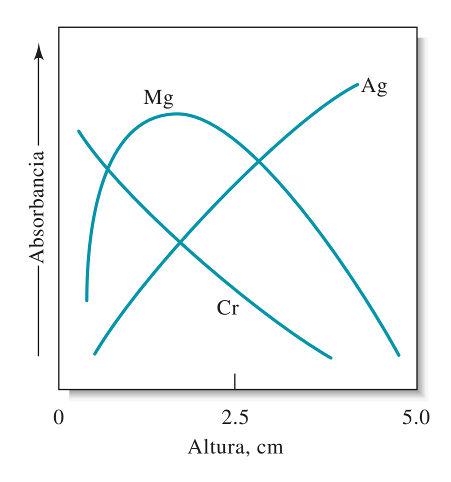


Figura 28.18 Perfiles de altura para tres elementos en AAS. La gráfica muestra la absorbancia contra la altura sobre el quemador para Mg, Ag y Cr.

TABLA 28.4

Límites de detección (ng/mL) para algunos elementos mediante espectroscopia atómica*

Elemento	AA de flama	AA electrotérmica†	Emisión de flama	Emisión ICP	ICPMS
Ag	3	0.02	20	0.2	0.003
Al	30	0.2	5	0.2	0.06
Ba	20	0.5	2	0.01	0.002
Ca	1	0.5	0.1	0.0001	2
Cd	1	0.02	2000	0.07	0.003
Cr	4	0.06	5	0.08	0.02
Cu	2	0.1	10	0.04	0.003
Fe	6	0.5	50	0.09	0.45
K	2	0.1	3	75	1
Mg	0.2	0.004	5	0.003	0.15
Mn	2	0.02	15	0.01	0.6
Mo	5	1	100	0.2	0.003
Na	0.2	0.04	0.1	0.1	0.05
Ni	3	1	600	0.2	0.005
Pb	5	0.2	200	1	0.007
Sn	15	10	300	1	0.02
V	25	2	200	8	0.005
Zn	1	0.01	200	0.1	0.008

*Valores tomados de V. A. Fassel y R. N. Knisely, *Anal. Chem.*, **1974**, *46*, 1110A, DOI: 10.1021/ac60349a023; J. D. Ingle, Jr., y S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Englewood Cliffs, nj: Prentice-Hall, 1988; C. W. Fuller, *Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectroscopy*, Londres: Chemical Society, 1977*; Ultrapure Water Specifications, Quantitative ICP-MS Detection Limits*, Fremont, ca, Balazs Analytical Services, 1993.
†Basado en una muestra de 10 μL.

Límites de detección y exactitud

La columna 2 de la **tabla 28.4** muestra los límites de detección para un número de elementos comúnmente determinados mediante absorción atómica de flama y los compara con los resultados de otros métodos espectroscópicos. Bajo condiciones normales, el error relativo del análisis mediante absorción de flama está en el orden de entre 1 y 2%. Con precauciones especiales, esta cifra puede reducirse a unas cuantas décimas de 1%. Observe que los límites de detección de AA de flama generalmente son mejores que los límites de detección de AE de flama, excepto para los metales alcalinos que son fáciles de excitar.

28D.4 Absorción atómica con atomización electrotérmica

Los atomizadores electrotérmicos ofrecen la ventaja de una sensibilidad inusualmente alta para volúmenes pequeños de muestra. Normalmente los volúmenes de muestra son de entre 0.5 y 10 μL. Bajo estas condiciones, los límites de detección absolutos se encuentran en el intervalo de los picogramos. En general, los límites de la AA electrotérmica son mejores para los elementos más volátiles. Los límites de detección para la AA electrotérmica varían de manera considerable de un fabricante a otro porque dependen del diseño del atomizador y de las condiciones en las que se realiza la atomización.

La precisión relativa de los métodos electrotérmicos está generalmente en el intervalo del 5 al 10%, comparado con el 1% o más que puede esperarse para la atomización en plasma o flama. Además, los métodos de quemado son lentos y normalmente requieren de varios minutos por cada elemento. Otra desventaja más es que los efectos de interferencia química suelen ser más graves con la atomización electrotérmica que con la atomización por flama. Una desventaja final es que el intervalo analítico es bajo, por lo general menor de dos órdenes de magnitud. Debido a estas desventajas, la atomización electrotérmica se aplica solo cuando la atomización por plasma o flama proporciona límites de detección poco adecuados o cuando los tamaños de muestra son extremadamente limitados.

Otro método de AA aplicable a elementos y compuestos volátiles es la técnica de vapor frío. El mercurio es un metal volátil y puede ser determinado mediante el método descrito en el artículo 28.1 (véase la lámina a color 18, del material de apoyo al final del libro, para la absorción del mercurio). Otros metales forman hidruros metálicos volátiles que también pueden ser determinados mediante la técnica del vapor frío.

ARTÍCULO 28.1

Determinación de mercurio mediante espectroscopia de absorción atómica de vapor frío

Nuestra fascinación por el mercurio comenzó desde tiempos prehistóricos, cuando los habitantes de las cavernas descubrieron el mineral cinabrio (HgS) y lo utilizaron como un pigmento rojo. Nuestro primer registro escrito del elemento proviene de Aristóteles, quien lo describió como "plata líquida" en el siglo IV a. C. Actualmente existen miles de usos del mercurio y sus compuestos en medicina, metalurgia, electrónica, agricultura y muchos otros campos. Debido a que es líquido a temperatura ambiente, el mercurio es utilizado para producir contactos eléctricos flexibles y eficientes en aplicaciones científicas, industriales y domésticas. Los termostatos, los interruptores silenciosos de luz y los focos de luz fluorescente son algunos ejemplos de aplicaciones eléctricas.

Una propiedad útil del mercurio metálico es que forma amalgamas con otros metales, las cuales tienen una gran variedad de usos. Por ejemplo, el sodio metálico es producido como una amalgama mediante la electrólisis del cloruro de sodio fundido. Los dentistas utilizan una amalgama de 50% (de mercurio) con una aleación de plata para rellenar los huecos en los dientes.

Los efectos toxicológicos del mercurio han sido conocidos durante muchos años. El comportamiento estrafalario del Sombrerero Loco en *Alicia en el país de las maravillas*, de Lewis Carroll (véase la figura 28A.1), fue resultado de los efectos del mercurio y de los compuestos de mercurio sobre el cerebro del Sombrerero. El mercurio que ha sido absorbido a través de la piel y los pulmones destruye las células del cerebro. Los sombrereros del siglo XIX utilizaban compuestos de mercurio para procesar el pelo para hacer sombreros de fieltro. Estos trabajadores y los de otras industrias han sufrido los síntomas debilitantes del envenenamiento por mercurio (mercurialismo), como aflojamiento de los dientes, temblores, espasmos musculares, cambios de personalidad, depresión, irritabilidad y nerviosismo.

La toxicidad del mercurio es complicada por su tendencia a formar compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. El mercurio inorgánico es relativamente insoluble en los tejidos y fluidos del cuerpo, por lo cual es expulsado del cuerpo alrededor de diez veces más rápido que el mercurio orgánico. El mercurio orgánico, generalmente en la forma de compuestos de alquilo como el metilmercurio, es hasta cierto punto soluble en tejidos grasos como el hígado. El metilmercurio se acumula hasta niveles tóxicos y es expulsado muy lentamente del cuerpo. Incluso los científicos experimentados deben tener extremas precauciones cuando manejan compuestos orgánicos de mercurio. En 1997, la doctora Karen Wetterhahn del Dartmouth College falleció como resultado del envenenamiento por mercurio, a pesar de ser una de las personas con más experiencia en el manejo de metilmercurio.

El mercurio se concentra en el ambiente, como lo ilustra la **figura 28A.2**. El mercurio inorgánico es convertido en mercurio orgánico por bacterias anaeróbicas en depósitos de fango en el fondo de lagos, arroyos y otros cuerpos de agua. Las pequeñas formas de vida acuáticas ingieren el mercurio orgánico y a la vez son ingeridas por formas de vida de mayor tamaño, como los peces espada, en los que el mercurio se vuelve incluso más concentrado. Algunas criaturas marinas, como los ostiones, pueden concentrar el mercurio en un factor de 100,000. En la cima de



Walt Disney Pictures/The Kobal Collection/Art Resource

Figura 28A.1 El Sombrerero Loco de *Alicia en el país de las maravillas*

(continúa)

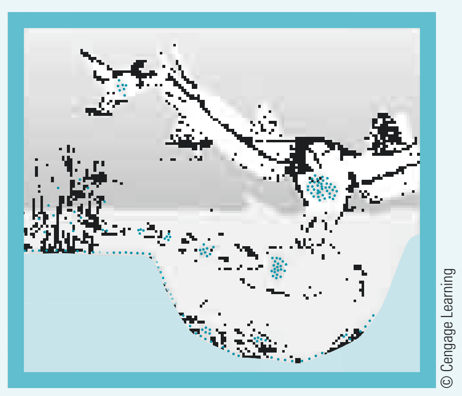


Figura 28A.2 Concentración biológica de mercurio en el ambiente

la cadena alimenticia la concentración de mercurio alcanza niveles tan altos como 20 ppm. En Estados Unidos, la Administración de Alimentos y Fármacos ha establecido un límite legal de 1 ppm en pescados para el consumo humano. Como resultado, los niveles de mercurio en algunas áreas amenazan a la industria pesquera local. La Agencia para la Protección del Ambiente ha establecido un límite de 2 ppb de mercurio en el agua potable y la Administración de Seguridad y Salud Laboral ha establecido un límite de 0.1 mg/m^3 de mercurio en el aire.

Los métodos analíticos para la determinación de mercurio desempeñan una función muy importante en el control de la seguridad de alimentos y suministros de agua. Uno de los métodos más útiles está basado en la absorción atómica de radiación de 253.7 nm por parte del mercurio. La lámina a color 18, del material de apoyo al final del libro, muestra la notable absorción de luz UV por el vapor de mercurio que se forma sobre el metal a temperatura ambiente. La **figura 28A.3** muestra un aparato que es utilizado para determinar mercurio mediante absorción atómica a temperatura ambiente.[6]

Una muestra de la cual se sospecha que contiene mercurio es descompuesta en una mezcla caliente de ácido nítrico y ácido sulfúrico, la cual convierte el mercurio a su estado +2. El Hg^{2+} que resulta y cualquier compuesto restante son reducidos a la forma metálica con una mezcla de sulfato de hidroxilamina y sulfato de estaño(II). Se bombea aire a través de la disolución para transportar el vapor que contiene mercurio que resulta a través del tubo desecador y hacia la celda de observación. El vapor de agua es atrapado por la drierita en el tubo desecador, de tal forma que solo el vapor de mercurio pasa a través de la celda. El monocromador del espectrofotómetro de absorción atómica es sintonizado a 254 nm. La radiación de la línea de mercurio a 253.7 nm de la lámpara de cátodo hueco pasa a través de las ventanas de cuarzo de la celda de observación, la cual está colocada en la trayectoria de luz del instrumento. La absorbancia es directamente proporcional a la concentración de mercurio en la celda, la cual a su vez es proporcional a la concentración de mercurio en la muestra. Las disoluciones de concentración conocida de mercurio son tratadas de forma similar para calibrar el aparato. El método depende de la baja solubilidad del mercurio en la mezcla de la reacción y de su presión de vapor apreciable, la cual es de 2×10^{-3} torr a 25 °C. La sensibilidad del método es de alrededor de 1 ppb y es utilizado para determinar mercurio en alimentos, metales, minerales y muestras ambientales. El método tiene como ventajas la sensibilidad, la simplicidad y que puede ser operado a temperatura ambiente.

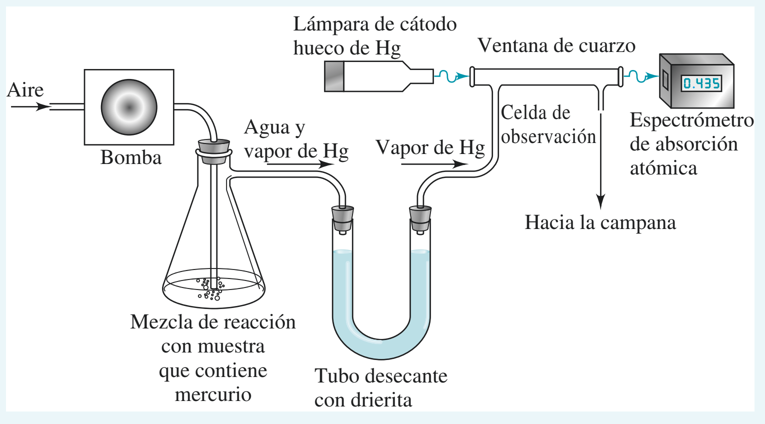


Figura 28A.3 Aparato utilizado para la determinación de mercurio mediante absorción atómica de vapor frío.

[6]W. R. Hatch y W. L. Ott, *Anal. Chem.* **1968**, *40*, 2085, DOI: 10.1021/ac50158a025.

28D.5 Interferencias en la absorción atómica

La absorción atómica de flama está sujeta a varias de las interferencias químicas y físicas que revisamos para la emisión atómica de flama (véase la sección 28C.2). Las interferencias espectrales por parte de elementos que absorben a la misma longitud de onda que el analito son poco comunes en AA. Sin embargo, los componentes moleculares y la dispersión de la radiación pueden causar interferencias. A menudo estas interferencias son corregidas mediante los esquemas de corrección de fondo descritos en la sección 28D.2. En algunos casos, si se conoce la fuente de interferencia, se puede agregar un exceso del interferente tanto a la muestra como a los estándares. La sustancia agregada en ocasiones es conocida como **amortiguador de la radiación**.

Un **amortiguador de la radiación** es una sustancia que se agrega en exceso tanto a las muestras como a los estándares para eliminar el efecto de las especies de la matriz y así minimizar la interferencia.

28E ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA ATÓMICA

La espectrometría de fluorescencia (AFS) es el más nuevo de los métodos ópticos de espectroscopia atómica. Al igual que la absorción atómica, se utiliza una fuente externa para excitar el elemento de interés. Sin embargo, en lugar de medir la atenuación de la fuente, se mide la radiación emitida como resultado de la absorción, normalmente a ángulos rectos para evitar medir también la radiación de la fuente.

Para la mayoría de los elementos, la fluorescencia atómica con fuentes convencionales de cátodo hueco o de descarga sin electrodos no tiene ventajas significativas sobre la absorción o la emisión atómica. Como resultado, el desarrollo comercial de los instrumentos de fluorescencia atómica ha sido muy lento. Sin embargo, se ha demostrado una mayor sensibilidad para elementos como Hg, Sb, As, Se y Te.

La espectrometría de fluorescencia atómica excitada por láser es capaz de obtener bajos límites de detección cuando es combinada con la atomización electrotérmica. Se han demostrado límites de detección en el intervalo de femtogramos (10^{-15} g) a attogramos (10^{-18} g) para varios elementos. Los instrumentos comerciales no han sido desarrollados para la AFS basada en láser, probablemente porque son muy costosos y por la naturaleza poco común de los láseres de alta energía. La fluorescencia atómica tiene la desventaja de ser un método para un solo elemento, a menos que se utilicen láseres con longitud de onda que se pueda sintonizar, lo cual tiene una complejidad inherente.

❮ A pesar de su potencial ventaja de alta sensibilidad y selectividad, la espectrometría de fluorescencia atómica nunca ha sido exitosa comercialmente. Las dificultades pueden ser atribuidas parcialmente a la falta de reproductibilidad de las fuentes de alta intensidad que son requeridas y a la naturaleza de un solo elemento de la AFS.



Utilice un navegador para encontrar el *Laboratory for Spectrochemistry* (Laboratorio de Espectroquímica) de la Universidad de Indiana. Localice la lista de proyectos de investigación relacionados con los estudios de plasma fundamentales. Encuentre un proyecto o mecanismo de los efectos de la matriz en el ICP y describa el proyecto en detalle. Incluya la propuesta del proyecto, la instrumentación utilizada y los resultados obtenidos. Haga clic en la lista de publicaciones del laboratorio. Encuentre un artículo que se titula "*Algorithm to determine matrix-effect crossover points for overcoming interferences in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*" ("Algoritmo para determinar puntos cruzados de efectos de matriz para superar interferencias en la espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente"). Describa cuatro características incorporadas en el algoritmo.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

***28.1** Describa las diferencias básicas entre espectroscopia de emisión atómica, de absorción atómica y de fluorescencia atómica.

28.2 Defina

- **a)* atomización.
- *b)* ensanchamiento colisional.
- **c)* ensanchamiento Doppler.
- *d)* nebulización.
- **e)* plasma.
- *f)* quemador de flujo laminar.

*g) lámpara de cátodo hueco.
h) expulsión.
*i) interferencia aditiva.
j) interferencia espectral.
*k) interferencia química.
l) amortiguador de la radiación.
*m) agente protector.
n) supresor de ionización.

***28.3** ¿Por qué la emisión atómica es más sensible a la inestabilidad de la flama que la absorción atómica?

28.4 ¿Por qué las interferencias por ionización normalmente no son tan graves en la ICP como lo son en las flamas?

***28.5** ¿Por qué se utiliza la modulación de la fuente en la espectroscopia de absorción atómica?

28.6 ¿Por qué se encuentran monocromadores de mayor resolución en los espectrómetros de emisión atómica por ICP que en los espectrómetros de absorción atómica por flama?

***28.7** ¿Por qué las líneas de una lámpara de cátodo hueco son más estrechas que las líneas emitidas por los átomos en una flama?

28.8 En la AA de flama con una flama de hidrógeno/oxígeno la absorbancia del hierro disminuye en presencia de grandes concentraciones del ion sulfato.
a) Sugiera una explicación para esta observación.
b) Sugiera tres métodos posibles para superar las potenciales interferencias del sulfato en la determinación cuantitativa del hierro.

***28.9** Nombre cuatro características de los plasmas acoplados inductivamente que los hacen adecuados para la espectroscopia de emisión atómica.

28.10 ¿Por qué la ICP es utilizada pocas veces para las mediciones de absorción atómica?

***28.11** Describa las diferencias que resultan en la emisión atómica por ICP cuando el plasma es visto axialmente y no radialmente.

28.12 En la determinación de uranio por absorción atómica hay una relación lineal entre la absorbancia a 351.5 nm y la concentración de 500 a 2000 ppm de U. A una concentración mucho menor que 500 ppm, la relación se vuelve no lineal a menos que se introduzcan alrededor de 2000 ppm de una sal de metal alcalino. Explique por qué.

***28.13** Una muestra de sangre de 5.00 mL fue tratada con ácido tricloroacético para precipitar proteínas. Después de centrifugarla, la disolución resultante fue llevada a pH 3 y extraída con dos porciones de 5 mL de metil isobutil cetona que contiene el agente APCD que forma complejos con el plomo. El extracto fue aspirado directamente en una flama de aire/acetileno y produjo una absorbancia de 0.502 a 283.3 nm. Alícuotas de cinco mililitros de disoluciones estándar que contenían 0.400 y 0.600 ppm de plomo fueron tratadas en la misma forma dando lugar a absorbancias de 0.396 y 0.599. Encuentre la concentración de plomo en la muestra en ppm suponiendo que se cumple la ley de Beer.

28.14 El cromo contenido en una serie de muestras de acero fue determinado mediante espectroscopia de emisión de ICP. El espectrómetro fue calibrado con una serie de estándares que contenían 0, 2.0, 4.0, 6.0 y 8.0 mg de $K_2Cr_2O_7$ por mililitro. Las lecturas del instrumento para estas disoluciones fueron 3.2, 21.5, 40.9, 57.1 y 77.3 en unidades arbitrarias.
a) Grafique los datos.
b) Encuentre la ecuación para la regresión lineal.
c) Calcule las desviaciones estándar para la pendiente y la ordenada al origen de la línea en *b)*.
d) Los siguientes datos fueron obtenidos para réplicas de muestras de 1.00 g de cemento disuelto en HCl y diluidas a 100.0 mL después de la neutralización:

	Lecturas de emisión			
	Blanco	**Muestra A**	**Muestra B**	**Muestra C**
Réplica 1	5.1	28.6	40.7	73.1
Réplica 2	4.8	28.2	41.2	72.1
Réplica 3	4.9	28.9	40.2	derramada

Calcule el porcentaje de Cr_2O_3 en cada muestra. ¿Cuáles son las desviaciones estándar relativa y absoluta para el promedio de cada determinación?

28.15 El cobre en una muestra acuosa fue determinado mediante espectrometría de absorción atómica de flama. Primero, 10.0 mL de la muestra fueron transferidos en cinco matraces volumétricos de 50.0 mL. Varios volúmenes de un estándar que contenía 12.2 ppm de Cu fueron agregados a los matraces y las disoluciones fueron entonces aforadas al volumen final de 50 mL.

Muestra, mL	Estándar, mL	Absorbancia
10.0	0.0	0.201
10.0	10.0	0.292
10.0	20.0	0.378
10.0	30.0	0.467
10.0	40.0	0.554

a) Grafique la absorbancia como una función del volumen del estándar.
*b) Derive una expresión que relacione la absorbancia con las concentraciones del estándar y la incógnita (c_s y c_x) y los volúmenes de los estándares y la muestra (V_s y V_x), así como el volumen al cual las disoluciones fueron diluidas (V_t.)
*c) Derive expresiones para la pendiente y la ordenada al origen de la línea recta obtenida en *a)* en términos de las variables enlistadas en *b)*.
d) Demuestre que la concentración del analito está dada por la relación $c_x = bc_s/mV_x$, donde m y b son la pendiente y la ordenada al origen de la línea recta en *a)*.

*e) Determine los valores para m y b mediante el método de mínimos cuadrados.

f) Calcule la desviación estándar para la pendiente y la ordenada al origen en e).

*g) Calcule la concentración de Cu en ppm en la muestra utilizando la relación dada en d).

28.16 Desafío: Algunas muestras de agua de mar fueron examinadas mediante espectrometría de emisión atómica ICP (ICP-AES) en un estudio de multielementos. El vanadio fue uno de los elementos determinados. Se prepararon disoluciones estándar en una matriz sintética de agua marina y se determinaron por ICP-AES. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Concentración, pg/mL	Intensidad, unidades arbitrarias
0.0	2.1
2.0	5.0
4.0	9.2
6.0	12.5
8.0	17.4
10.0	20.9
12.0	24.7

a) Determine la línea de regresión por el método de mínimos cuadrados.

b) Determine la desviación estándar de la pendiente y la ordenada al origen.

c) Pruebe la hipótesis que supone que la pendiente es igual a 2.00.

d) Pruebe la hipótesis que supone que la ordenada al origen es igual a 2.00.

e) Tres disoluciones de agua de mar dieron lecturas para el vanadio de 3.5, 10.7 y 15.9. Determine sus concentraciones y la desviación estándar de sus concentraciones.

f) Determine los límites de confianza al 95% para las tres muestras del inciso e).

g) Estime el límite de detección para determinar vanadio en agua de mar a partir de los datos (véase la sección 8D.1). Utilice un valor de k de 3 en su estimación del LD.

h) La segunda muestra de agua que dio una lectura de 10.7 unidades fue una referencia estándar certificada con una concentración de vanadio conocida de 5.0 pg/mL. ¿Cuál fue el error absoluto y el porcentaje de error en su determinación?

i) Pruebe la hipótesis que supone que el valor determinado en el inciso e) para la segunda muestra de agua de mar (lectura de 10.7) es idéntica a la concentración del estándar certificado de 5.0 pg/mL.



CAPÍTULO 29 Espectrometría de masas



David McNew/Getty Images

La espectrometría de masas se ha convertido rápidamente en una de las técnicas analíticas más importantes. La fotografía muestra el laboratorio de espectrometría de masas de la NASA, a bordo del avión de reacción DC-8. El espectrómetro de masas está siendo utilizado para evaluar el impacto de la contaminación del aire en áreas remotas del planeta, como en la región ártica. La cantidad y tipos de partículas en el aire se miden con ayuda del espectrómetro de masas a fin de estudiar la influencia de la contaminación en el cambio climático. La espectrometría de masas se utiliza en gran medida en los campos de la química y de la biología a fin de determinar las estructuras de las moléculas complejas y para identificar las moléculas presentes en muchas muestras. También se ha vuelto muy importante para la geología, la paleontología, las ciencias forenses y la química clínica.

La espectrometría de masas (EM) es una herramienta analítica poderosa y versátil para obtener información acerca de la identidad de un compuesto desconocido, su masa molecular, su composición elemental y, en muchos casos, su estructura química. La espectrometría de masas se puede clasificar convenientemente en espectrometría de masas atómica, o elemental, y en espectrometría de masas molecular. La espectrometría de masas atómica es una herramienta cuantitativa que puede determinar casi todos los elementos en la tabla periódica. Los límites de detección son de varios órdenes de magnitud mejores que los de los métodos ópticos. Por otro lado, la espectrometría de masas molecular es capaz de proporcionar información acerca de las estructuras de moléculas inorgánicas, orgánicas o biológicas, así como dar información sobre la composición cualitativa y cuantitativa de mezclas complejas. Primero abordaremos los principios que son comunes para todas las formas de la espectrometría de masas y también los componentes que constituyen el espectrómetro de masas.

29A PRINCIPIOS DE LA ESPECTROMETRÍA DE MASAS

En la espectrometría de masas, las moléculas analito se convierten a iones al aplicarles energía. Los iones formados se separan de acuerdo con su relación masa-carga (m/z) y se dirigen a un transductor que convierte el número de iones (abundancia) a una señal eléctrica. Los iones con diferentes relaciones masa-carga son dirigidos al transductor de manera secuencial por medio de un barrido o se hace que golpeen de manera simultánea un transductor multicanal. La abundancia de los iones graficada contra la relación masa-carga se denomina **espectro de masas**. Comúnmente se producen iones monovalentes en la fuente de ionización, y la relación masa-carga se reduce a solo la masa de tal manera que el espectro es una gráfica del número de iones contra la masa, como se muestra en la figura 29.1 para un espectro de masas elemental de una muestra geológica. Sin embargo, esta simplificación tan conveniente únicamente es aplicable a iones monovalentes.

Un espectro de masas es una gráfica de la abundancia de iones contra la relación masa-carga (véase la sección 29A.2) o contra solo la masa en el caso de iones monovalentes.

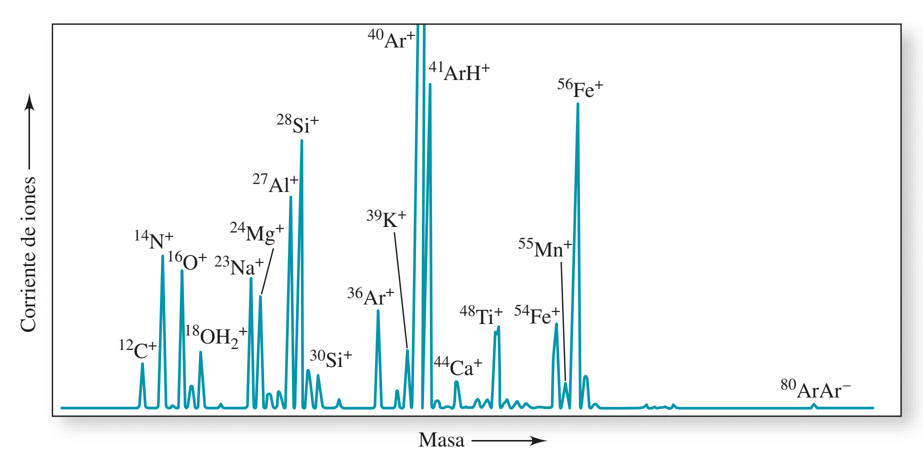


Figura 29.1 Espectro de masas de una muestra geológica obtenido por ablación láser/PAI-EM. La corriente de iones en el eje *y* es proporcional al número de iones (abundancia iónica). La masa en el eje *x* es proporcional a la relación masa-carga para iones monovalentes. Componentes mayores (%): Na, 1.80; Mg, 3.62; Al, 4.82.1; Si, 26.61; K, 0.37; Ti, 0.65; Fe, 9.53; Mn, 0.15. (Reproducido (adaptado) de A. L. Gray, *Analyst*, **1985**, *110*, 55, DOI:10:1039/AN9851000551, con permiso de la Royal Society of Chemistry.)

29A.1 Masas atómicas

Las masas atómica y molecular por lo general se expresan en términos de la **escala de masa atómica**, basada sobre un isótopo específico de carbono. Una **unidad de masa atómica unificada** en esta escala es igual a 1/12 de la masa de un átomo neutro de $^{12}_{6}C$. La masa atómica unificada recibe el símbolo u. Una unidad de masa unificada se denomina comúnmente dalton (Da), término que se ha vuelto ampliamente aceptado aun cuando no es una unidad oficial del SI. El término de antaño, la unidad de masa atómica (uma), debe ser descartado, dado que estaba basado sobre el isótopo de oxígeno más abundante: ^{16}O.

❮ Al isótopo se le asigna un valor de exactamente 12 unidades de masa atómica unificada, o comúnmente de 12 daltones.

En la espectrometría de masas, en comparación con la mayoría de los tipos de química, generalmente se está interesado en la masa exacta *m* de isótopos específicos de un elemento o es de interés la masa exacta de los compuestos que contienen un conjunto específico de isótopos. Por lo tanto, es necesario distinguir entre las masas de compuestos como

$$^{12}C^1H_4 \qquad m = 12.0000 \times 1 + 1.008 \times 4$$
$$= 16.03200 \text{ Da}$$
$$^{13}C^1H_4 \qquad m = 13.0000 \times 1 + 1.008 \times 4$$
$$= 17.0320 \text{ Da}$$
$$^{12}C^1H_3{}^2H_1 \qquad m = 12.0000 \times 1 + 1.008 \times 3 + 2.0160 \times 1$$
$$= 17.0400 \text{ Da}$$

Las masas isotópicas en los cálculos anteriores se muestran con cuatro dígitos a la derecha del punto decimal. Generalmente se escriben las masas exactas con tres o cuatro cifras significativas a la derecha del punto decimal debido a que los espectrómetros de masas de alta resolución típicos efectúan mediciones a este nivel de precisión.

La **masa atómica química**, o **masa atómica promedio**, de un elemento en la naturaleza está dada por la suma de las masas exactas de cada isótopo ponderadas por su abundancia fraccional en la naturaleza. La masa atómica química es el tipo de masa de interés para la mayoría de los propósitos que persiguen los químicos. La masa molecular química, o masa molecular promedio, de un compuesto es, por lo tanto, la suma de las masas atómicas químicas para los átomos que aparecen en la fórmula del compuesto. Así, la masa molecular del CH_4 es 12.011 + 4 × 1.008 = 16.043 Da. La masa atómica o la molecular expresada sin unidades es el **número de masa**.

El **número de masa** es la masa atómica o la molecular expresada sin unidades.

29A.2 Relación masa-carga

La **relación masa-carga**, *m/z*, de un ion es la cantidad de más interés, ya que el espectrómetro de masas separa a los iones de acuerdo con esta relación. La relación masa-carga de un ion es la relación sin unidades de su número de masa con el número de cargas fundamentales *z* en el ion. Así, para el $^{12}C^{1}H_4{}^{+}$, $m/z = 16.032/1 = 16.032$. Para el $^{13}C^{1}H_4{}^{2+}$, $m/z = 17.032/2 = 8.516$. Estrictamente hablando, el referirse a la relación masa-carga de un ion únicamente como su masa solo es correcto para los iones monovalentes, pero esta terminología se utiliza por lo común en la bibliografía sobre la espectrometría de masas.

29B ESPECTRÓMETROS DE MASAS

El **espectrómetro de masas** es un instrumento que produce iones, los separa de acuerdo con sus valores de *m/z*, los detecta y luego grafica el espectro de masas. Dichos instrumentos pueden variar en tamaño, resolución, versatilidad y costo. Sus componentes, sin embargo, son extremadamente parecidos.

29B.1 Componentes de un espectrómetro de masas

La **figura 29.2** ilustra los componentes principales de todos los tipos de espectrómetros de masas. En la espectrometría de masas molecular, las muestras ingresan a la región de vacío del espectrómetro de masas a través de un sistema de entrada. Se pueden introducir sólidos, líquidos y gases dependiendo de la naturaleza de la fuente de ionización. El propósito del sistema de entrada es introducir una cantidad microscópica de la muestra a la fuente de iones, donde los componentes de la muestra se convierten en iones gaseosos por medio del bombardeo con electrones, fotones, iones o moléculas. En la espectrometría de masas atómica, la fuente de ionización está fuera de la región de vacío y también sirve como entrada. En los espectrómetros de masas atómicos, la ionización se consigue aplicando energías térmica o eléctrica. La salida de la fuente de iones es una corriente de iones gaseosos positivos (la más común) o negativos. Estos iones son acelerados hacia el analizador de masas, el cual los separa de acuerdo con sus relaciones masa-carga. Los iones con valores específicos de *m/z* se recolectan posteriormente y se convierten a una señal eléctrica mediante la acción del transductor de iones. El sistema de manipulación de datos procesa los resultados a fin de producir el espectro de masas. El procesamiento también puede incluir la comparación con espectros conocidos, tabulación de los resultados y almacenamiento de datos.

Los espectrómetros de masas son operados a bajas presiones a fin de que los iones y los electrones libres se conserven.

Los espectrómetros de masas requieren un sistema de vacío muy complejo para mantener una baja presión en todos los componentes, con excepción del procesador de señales y de la pantalla. La baja presión asegura que haya una frecuencia de colisión relativamente

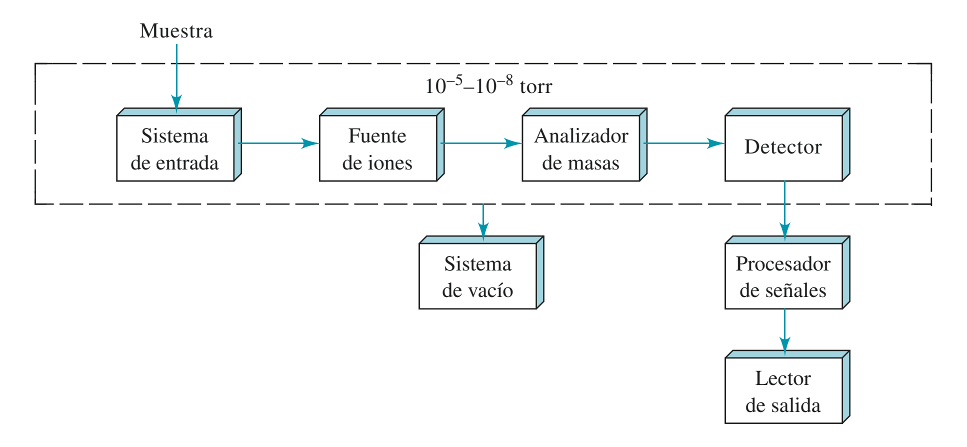


Figura 29.2 Componentes de un espectrómetro de masas.

TABLA 29.11

Analizadores de masas comunes para la espectrometría de masas

Tipo básico	Principio de análisis
Sector magnético	Deflexión de iones en un campo magnético. Las trayectorias de los iones dependen de su valor de m/z.
Doble enfoque	Enfoque electrostático seguido de deflexión del campo magnético. Las trayectorias dependen de los valores de m/z.
Cuadrupolo	Movimiento de los iones en campos de cd y de radiofrecuencia. Solo pasan algunos valores de m/z.
Trampa de iones	Almacenamiento de iones en un espacio definido por electrodos de anillo y de tapa terminal. El campo eléctrico expulsa de manera secuencial los iones a medida que se incrementan sus valores de m/z.
Resonancia ion-ciclotrón	Los iones son atrapados en una celda cúbica bajo la influencia de un voltaje de captura y de un campo magnético. La frecuencia de los orbitales se relaciona de manera inversa con el valor de m/z.
Tiempo de vuelo	Iones con energía cinética igual entran a un tubo de deriva. La velocidad de deriva y, por lo tanto, el tiempo de llegada al detector, depende de la masa.

baja entre las varias especies químicas en el espectrómetro de masas, lo cual es esencial para la producción y mantenimiento de iones y electrones libres.

En las secciones siguientes se describen primero los analizadores de masas que se usan en los espectrómetros de masas. Posteriormente, se consideran los diferentes sistemas transductores de señales que se utilizan tanto en la espectrometría de masas molecular como en la elemental. La sección 29C.1 contiene material sobre la naturaleza y operación de las fuentes iónicas más comunes para los espectrómetros de masas atómicos, mientras que la sección 29D.2 describe las fuentes de ionización para las moléculas.

29B.2 Analizadores de masas

Idealmente, el analizador de masas debe distinguir entre las diferencias de masa mínimas y, de manera simultánea, permitir el paso de un número suficiente de iones a fin de producir corrientes iónicas que puedan medirse. Debido a que estas propiedades no son del todo compatibles, los requerimientos de diseño han permitido la fabricación de muchos tipos diferentes de analizadores de masas. La **tabla 29.1** enlista seis de los analizadores más comunes. Se describen en detalle los analizadores de sector magnético y eléctrico, los analizadores de masa de cuadrupolo y los sistemas de tiempo de vuelo. Muchos otros tipos de analizadores se utilizan en la espectrometría de masas; entre ellos se encuentran las trampas de iones y los espectrómetros de masas de resonancia de ion-ciclotrón de transformada de Fourier.[1]

Resolución de los espectrómetros de masas

La capacidad de un espectrómetro de masas para diferenciar entre las masas se describe en términos de su *resolución, R,* la cual está definida como:

Una resolución de 100 significa que una unidad de masa (1 Da) puede ser distinguida a una masa nominal de 100.

$$R = \frac{m}{\Delta m} \tag{29.1}$$

donde Δm es la diferencia de masas entre los dos picos o máximos adyacentes que se acaban de resolver y m es la masa nominal del primer máximo (en ocasiones, en su lugar también se utiliza la media de la masa de los dos picos).

La resolución requerida en un espectrómetro de masas depende en gran medida del uso para el que está diseñado. Por ejemplo, para detectar diferencias de masa entre iones con la misma masa nominal como el $C_2H_4^+$, CH_2N^+, N_2^+ y CO^+ (todos los iones tienen una masa nominal de 28 Da, pero tienen masas exactas de 28.054, 28.034, 28.014 y 28.010 Da, respectivamente), requiere un instrumento con una resolución de varios

[1] Para información sobre las trampas de iones y espectrómetros de masas de resonancia ion-ciclotrón, véase D. A. Skoog, F. J. Holler, y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6.a ed., Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007, pp. 369-373.

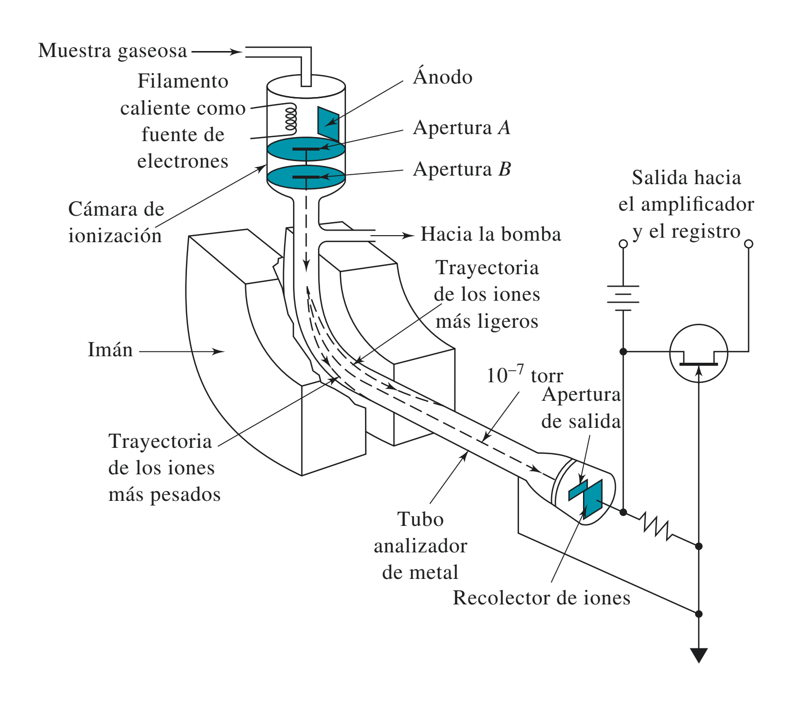


Figura 29.3 Esquema de un espectrómetro de sector magnético. La energía cinética, EC, de un ion de masa m y carga z que sale por la apertura de salida B es $EC = zeV = \frac{1}{2} mv^2$. Si todos los iones tienen la misma energía cinética, los iones más pesados viajarán a velocidades más bajas que los iones más ligeros. El equilibrio entre la fuerza centrípeta y la fuerza magnética resulta en iones de diferente masa que se desplazan por diferentes trayectorias, como se muestra.

miles. Por otro lado, los iones de baja masa molecular que difieren por una unidad o más de masa, como el NH_3^+ ($m = 17$) y el CH_4^+ ($m = 16$), se pueden distinguir mediante un instrumento que cuente con una resolución menor que 50. Los espectrómetros están disponibles en el mercado con resoluciones que van de los 500 hasta los 500,000.

Analizadores de sector[2]

En el analizador de sector magnético, mostrado en la **figura 29.3**, la separación se basa sobre la deflexión de los iones en un campo magnético. Las trayectorias que siguen los iones dependen de sus valores de m/z. Por lo general, el campo magnético se cambia lentamente para llevar a un detector los iones de diferente valor de m/z. En el espectrómetro de masas de doble enfoque, un sector eléctrico precede al sector magnético. El campo electrostático sirve para concentrar un haz de iones que tienen únicamente un intervalo estrecho de energías cinéticas hacia una apertura que llega al sector magnético. Dichos instrumentos tienen una muy alta resolución.

Analizadores de masa de cuadrupolo

El analizador de masa de cuadrupolo consiste en cuatro alambres cilíndricos, como se ilustra en la **figura 29.4**. Los analizadores de cuadrupolo son filtros de masa que únicamente permiten el paso de iones con una cierta relación masa-carga. El movimiento de los iones en campos eléctricos es la base de la separación. Los alambres opuestos unos a los otros están conectados a voltajes de cd y a voltajes de radio frecuencia (RF). Con el ajuste adecuado de voltajes, se crea una trayectoria estable para que los iones que tienen una cierta relación m/z pasen a través del analizador hacia el transductor. El espectro de masas se obtiene barriendo los voltajes aplicados a los alambres. Los analizadores de cuadrupolo tienen un rendimiento relativamente alto, pero cuentan con una resolución relativamente baja. Una unidad de masa (1 Da) es la resolución típica para un analizador de cuadrupolo. Esta resolución puede ser suficiente en muchas formas de espectrometría de masas elemental o en casos en los que el espectrómetro de masas sirve como detector para moléculas separadas por cromatografía de gases o por cromatografía líquida.

[2] Para información sobre los analizadores de masas, véase D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis,* 6a. ed., Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007, pp. 366-373.

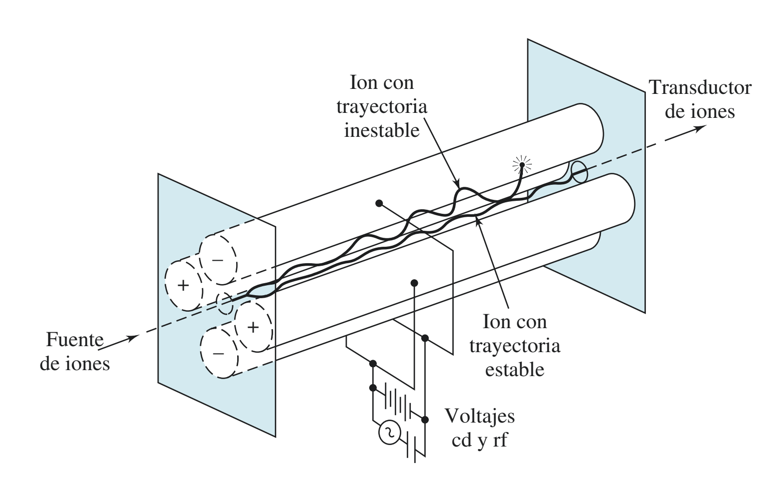


Figura 29.4 Analizador de masas de cuadrupolo.

Analizadores de masa de tiempo de vuelo

Los espectrómetros de masas de tiempo de vuelo (TDV) representan otro enfoque para el análisis de masas. En un analizador TDV, un paquete de iones con casi las mismas energías cinéticas se muestrea rápidamente, y los iones entran a una región libre de campo. Dado que la energía cinética, EC, es igual a mv^2, la velocidad iónica v varía de manera inversa con la masa, como se muestra en la ecuación 29.2:

$$v = \sqrt{\frac{2\text{EC}}{m}} \tag{29.2}$$

El tiempo requerido para que los iones recorran una distancia fija hacia el detector está, por lo tanto, inversamente relacionado con la masa del ion. En otras palabras, los iones con una relación m/z pequeña llegan al detector más rápido que aquellos con una relación m/z más grande. Cada valor de m/z es detectado en secuencia. Los tiempos de vuelo son bastante breves, lo que lleva a tiempos de análisis que están generalmente en el orden de los microsegundos.

Los instrumentos de tiempo de vuelo son relativamente simples y resistentes, y tienen un intervalo de masa casi ilimitado. Los analizadores TDV tienen una resolución y una sensibilidad limitadas. Como resultado, los analizadores TDV se utilizan menos que los analizadores de sector magnético y que los de cuadrupolo.

29B.3 Transductores para la espectrometría de masas

Varios tipos de transductores iónicos están disponibles para la espectrometría de masas.[3] El transductor más común es el multiplicador de electrones, ilustrado en la **figura 29.5**. El multiplicador de electrones de dínodo discreto opera de manera similar al transductor fotomultiplicador para la radiación UV/visible, discutido en la sección 25A.4. Cuando los iones o los electrones energéticos golpean un cátodo de Cu-Be, se emiten electrones secundarios. Estos electrones son atraídos a los dínodos, cada uno de los cuales se mantiene a un voltaje positivo sucesivamente mayor. Hay multiplicadores de electrones disponibles que tienen hasta 20 dínodos. Estos dispositivos pueden multiplicar la fuerza de la señal hasta por un factor de 10^7.

Los multiplicadores de electrones de dínodo continuo también son populares. Estos multiplicadores son dispositivos en forma de trompeta fabricados de vidrio altamente dopado con plomo. Un potencial de 1.8 a 2 kV se impone a través de la longitud del dispositivo. Los iones que golpean la superficie expulsan electrones que rebotan a lo largo de la superficie interna, expulsando más electrones con cada impacto.

---

[3]Para más información sobre los transductores iónicos, véase D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6a. ed., Belmont, CA: Brooks/cole, 2007, pp. 284-287.

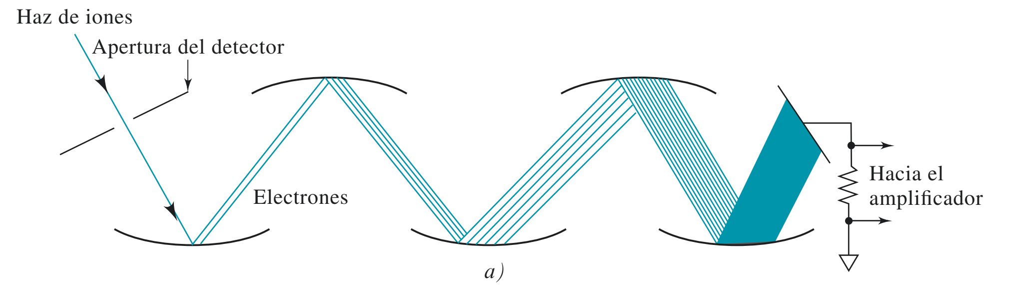


Figura 29.5 Multiplicador de electrones de dínodo discreto. Los dínodos se mantienen a voltajes sucesivamente más altos por medio de un divisor de voltaje de etapas múltiples.

Además de los transductores multiplicadores de electrones, también están disponibles para la espectrometría de masas los transductores de copa de Faraday y los transductores de matriz. Como en la espectrometría óptica, los arreglos de transductores permiten la detección simultánea de múltiples elementos de resolución. También se utilizan los arreglos de microcanales en placa y los arreglos de tipo microFaraday.

29C ESPECTROMETRÍA DE MASAS ATÓMICAS

La espectrometría de masas atómica se ha utilizado desde hace varios años, pero la introducción del plasma acoplado inductivamente (PAI) en la década de 1970 y su desarrollo subsecuente para la espectrometría de masas[4] llevó a la comercialización exitosa de la EMPAI por varias compañías fabricantes de instrumentos. Hoy en día, el EMPAI es una técnica ampliamente utilizada para la determinación en unos cuantos minutos de más de 70 elementos. La fuente de iones es la mayor diferencia entre las espectrometrías de masas atómica y molecular. Para la espectrometría de masas atómica, la fuente de iones debe tener una energía muy alta para convertir la muestra a iones y átomos simples en fase gaseosa. En la espectrometría de masas molecular, la fuente de iones tiene una energía mucho menor y convierte la muestra a iones moleculares y iones fragmentados.

29C.1 Fuentes para la espectrometría de masas atómica

Se han propuesto varias fuentes de ionización diferentes para la espectrometría de masas atómica. La **tabla 29.2** enlista las fuentes iónicas más comunes y los analizadores de masa típicos que se usan en cada una.

Plasma acoplado inductivamente

El plasma acoplado inductivamente se describe en mayor profundidad en la sección 28B.2 junto con su utilización en la espectrometría atómica de emisión. La geometría axial mostrada en la figura 28.7 suele ser utilizada con mayor frecuencia en la EMPAI. En las aplicaciones de EM, el PAI sirve tanto como atomizador como ionizador. Las disoluciones de la muestra se pueden introducir mediante un nebulizador convencional o mediante uno ultrasónico. Las muestras sólidas se pueden disolver en disolución o pueden volatilizarse mediante una chispa de alto voltaje o un láser de alta energía antes de ser introducidas al PAI. Los iones formados

TABLA 29.2

Fuentes de ionización comunes para espectrometría de masas atómica

Nombre	Sigla	Fuentes de iones atómicos	Analizador de masas típico
Plasma acoplado inductivamente	EMPAI	Plasma de argón de alta temperatura	Cuadrupolo
Plasma de corriente directa	EMPCD	Plasma de argón de alta temperatura	Cuadrupolo
Plasma inducido por microondas	EMPIM	Plasma de argón de alta temperatura	Cuadrupolo
Fuente de chispa	EMFC	Chispa eléctrica de radiofrecuencia	Doble enfoque
Descarga luminiscente	EMDL	Plasma de descarga luminiscente	Doble enfoque

[4]R. S. Houk, V. A. Fassel, C. D. Flesch, H. J. Svec, A. L. Gray y C. E. Taylor, *Anal. Chem.*, **1980**, *52*, 2283, DOI:1021/ac50064a012.

en el plasma se introducen posteriormente al analizador de masas, por lo general un cuadrupolo, donde son clasificadas de acuerdo con su relación masa-carga y luego detectadas.

El extraer los iones del plasma puede presentar un problema técnico mayor en la EMPAI. Mientras que el PAI opera a presión atmosférica, el espectrómetro de masas opera al alto vacío, típicamente menos de 10^{-6} torr. Por lo tanto, la región de la interfaz entre el PAI y el espectrómetro de masas es crucial para asegurar que una fracción sustancial de los iones producidos sea transportada al analizador de masas. La interfaz generalmente consiste en dos conos metálicos, llamados **de muestreo** y **skimmer**. Cada cono tiene un orificio pequeño (1 mm) que permite el paso de iones a través de la óptica de iones y los guía hacia el analizador de masas.[5] El haz introducido en el espectrómetro de masas tiene aproximadamente la misma composición iónica que la región del plasma de la que se extrajeron los iones. La **figura 29.6** muestra que los espectros de EMPAI son sorprendentemente simples en comparación con los espectros de emisión atómica de PAI convencionales. Los espectros de EMPAI mostrados en la figura consisten en una serie de máximos isotópicos para cada elemento presente acompañados de algunos máximos iónicos de fondo. Los iones de fondo incluyen Ar^+, ArO^+, ArH^+, H_2O^+, O^+, $O_2{}^+$ y $Ar_2{}^+$, así como aductos de argón con metales. Además, también se pueden encontrar algunos iones poliatómicos de componentes en la muestra en los espectros de masa de PAI. Dichos iones de fondo pueden interferir con la determinación de los analitos, como se describe en la sección 29C.2.

Los instrumentos comerciales para EMPAI han estado en el mercado desde 1983. Los espectros generados por EMPAI se utilizan para identificar a los elementos presentes en la muestra y para determinarlos de manera cuantitativa. Generalmente, los análisis cuantitativos se basan sobre curvas de calibración en las que la relación de la señal iónica para el analito junto con la señal de un estándar interno se grafica en función de la concentración.

Otras fuentes de ionización para la espectrometría de masas atómica

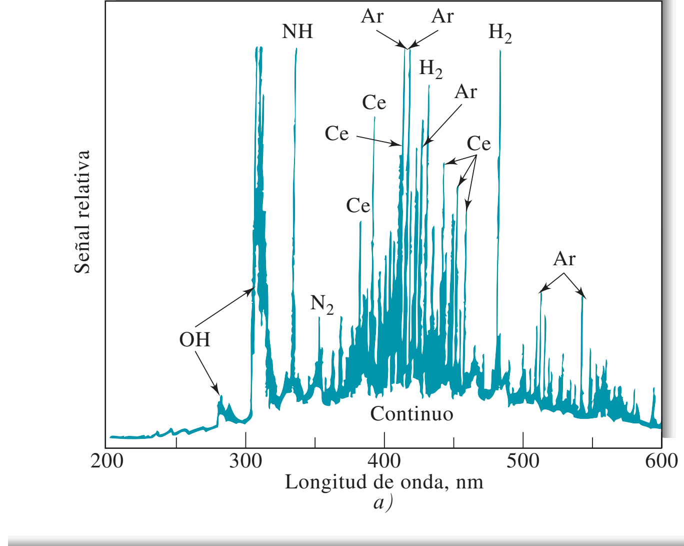
De las fuentes que se enlistan en la tabla 29.2, la fuente de chispa y la de descarga luminiscente son las que han recibido más atención. La espectrometría de masas con fuente de chispa (EMFC) fue introducida en la década de 1930 como una herramienta general para los análisis multielementos y las trazas de isótopos. Sin embargo, no fue sino hasta 1958 cuando apareció en el mercado el primer espectrómetro de masas con fuente de chispa. Después de un periodo de rápido desarrollo en la década de 1960, el uso de esta técnica aumentó, y luego disminuyó con la aparición del EMPAI. Actualmente, la espectrometría de masas con fuente de chispa se aplica todavía para el estudio de muestras sólidas que no se disuelven fácilmente para ser analizadas por PAI. Además, la fuente de chispa se usa junto con fuentes de PAI para volatilizar y atomizar muestras sólidas antes de introducirlas al plasma.

Como se discutió en la sección 28B.5, la fuente de descarga luminiscente es un dispositivo útil para varios tipos de espectroscopia atómica. Además de atomizar las muestras, también produce una nube de iones positivos del analito a partir de muestras sólidas. Este dispositivo consiste en un simple sistema cerrado de dos electrodos que contienen argón a una presión de 0.1 a 10 torr. Un voltaje de 5 a 15 kV proveniente de una fuente de energía pulsada de cd se aplica entre los electrodos, lo que provoca la formación de iones positivos de argón, los cuales se aceleran posteriormente hacia el cátodo. El cátodo es fabricado a partir de la muestra, o la muestra se deposita en un cátodo de metal inerte. Justo como en la lámpara de cátodo hueco (véase la sección 28D.2), los átomos de la muestra son expulsados desde el cátodo hacia la región entre los dos electrodos, donde son convertidos a iones positivos mediante la colisión con electrones o con iones positivos de argón. Los iones del analito son llevados hacia el espectrómetro de masas por **bombeo diferencial**.

❮ En un sistema de vacío, se dice que dos cámaras son bombeadas de manera diferencial si están conectadas por medio de un pequeño orificio y se las vacía por acción de dos bombas de vacío separadas. Las bombas están conectadas a las cámaras a través de largos conductos. Dicho arreglo permite que el gas entre a una de las cámaras sin provocar grandes cambios en la presión de la segunda cámara.

Los iones se filtran posteriormente en un analizador cuadrupolo o se dispersan con un analizador de sector magnético para su detección y determinación. Las fuentes de des-

[5]Para más información, véase R. S. Houk, *Acc. Chem. Res.,* **1994**, *27*, 333, DOI:10.1021/ar00047a003.



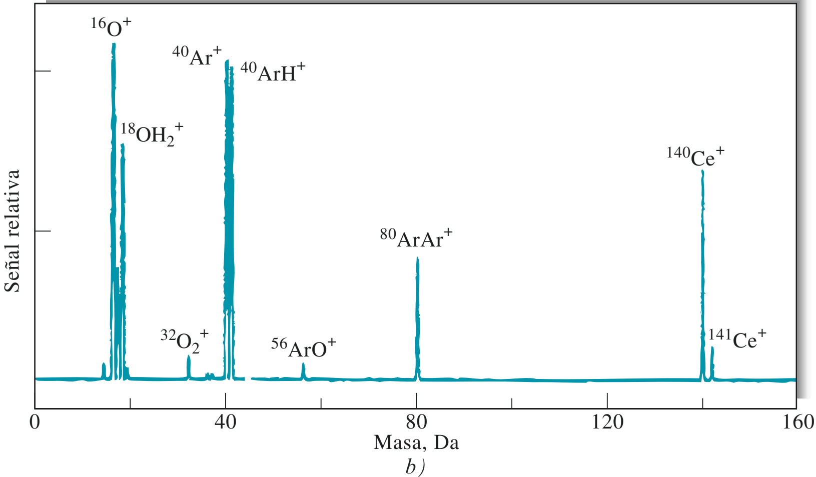


Figura 29.6 Comparación de los espectros de emisión atómica de PAI para 100 ppm de cerio (inciso *a*) con el espectro de masas por PAI de 10 ppm de cerio (inciso *b*). (Adaptado de M. Selby y G. M. Hieftje, *Amer. Lab.,* 1987, *19*, 16.)

carga luminiscente, como las fuentes de chispa, se utilizan a menudo con flamas PAI. La descarga luminiscente sirve como atomizador y la flama PAI como ionizador.

29C.2 Espectros de masas atómicas e interferencias

Los analizadores de masa de alta resolución, como los analizadores de doble enfoque, pueden reducir o eliminar muchas interferencias espectrales en la EMPAI.

Dado que las fuentes tipo ICP predominan en la espectrometría de masas atómica, la discusión se enfoca en la EMPAI. La simplicidad de los espectros de EMPAI, como el espectro del cerio mostrado en la figura 29.6*b*, llevaron a los investigadores en el campo a tener expectativas sobre un “método libre de interferencias”. Desafortunadamente estas expectativas no se cumplieron en estudios posteriores, por lo que se encuentran graves problemas de interferencia en la espectrometría de masas atómica, lo mismo que en la espectroscopia atómica óptica. Los efectos de las interferencias en la espectroscopia de masas atómica caen dentro de dos categorías principales: interferencias espectroscópicas e interferencias de matriz. Las interferencias espectroscópicas ocurren cuando las especies químicas iónicas en el plasma tienen el mismo valor de *m/z* que el ion analito. La mayoría de estas interferencias provienen de iones poliatómicos y de iones de óxidos refractarios.[6]

[6]Para información adicional sobre las interferencias en la EMPAI, véase K. E. Jarvis, A. L. Gray y R. S. Houk, *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, cap. 5, Nueva York: Blackie, 1992; G. Horlick y Y. Shao, en *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, 2a. ed., A. Montaser y D. W. Golightly, ed., Nueva York: VCH-Wiley, 1992, pp. 571-596.

Los espectrómetros de alta resolución pueden reducir o eliminar muchas de estas interferencias.

Los efectos de la matriz se hacen visibles cuando las concentraciones de las especies químicas de la matriz exceden los 500 a 1000 μg/mL. Usualmente, estos efectos provocan una reducción en la señal del analito, aunque en ocasiones se observan aumentos. Por lo general, estos efectos se pueden minimizar al diluir la muestra, alterar el procedimiento de introducción o separar las especies químicas interferentes. Los efectos también se pueden minimizar por el uso de un estándar interno apropiado, un elemento que tiene aproximadamente la misma masa y el mismo potencial de ionización que el analito (véase la sección 8D.3).

29C.3 Aplicaciones de la espectrometría de masas atómica

La EMPAI es adecuada para el análisis de multielementos y para las determinaciones como la de relación de isótopos. La técnica tiene un amplio intervalo dinámico, generalmente de cuatro órdenes de magnitud, y produce espectros que son, en general, más simples y fáciles de interpretar que los espectros de emisión óptica. La EMPAI está encontrando un uso cada vez más amplio en la industria electrónica y de semiconductores, en la geoquímica, en los análisis ambientales, en las investigaciones médica y biológica, y en muchas otras áreas.

Los límites de detección para la EMPAI se muestran en la tabla 28.4, donde se comparan con los límites de detección de otros métodos de espectrometría atómica. La mayoría de los elementos se pueden detectar adecuadamente por debajo del nivel de partes por billón. Los instrumentos de cuadrupolo por lo general permiten la detección de ppb para el intervalo de masas completo. Los instrumentos de alta resolución pueden conseguir límites de detección inferiores a las partes por billón debido a que los niveles de fondo en estos instrumentos son extremadamente bajos.

❮ Los límites de detección para los instrumentos de EMPAI de cuadrupolo suelen ser de menos de 1 ppb.

Los análisis cuantitativos normalmente se llevan a cabo preparando curvas de calibración que utilizan estándares externos. Para compensar para las derivas instrumentales, inestabilidades y efectos de la matriz, se puede añadir un estándar interno a los estándares y a la muestra. En ocasiones se utilizan múltiples estándares internos para optimizar e igualar las características del estándar a las de varios analitos.

Para disoluciones simples en las que la composición es conocida o cuando se puede igualar la matriz de las muestras y estándares, se pueden obtener exactitudes mejores al 2% para analitos a concentraciones que son 50 veces el límite de detección. Para disoluciones de composición desconocida, son típicas las exactitudes del 5%.

29D ESPECTROMETRÍA DE MASAS MOLECULAR

La espectrometría de masas molecular se utilizó por primera vez para análisis químicos de rutina a principios de la década de 1940, cuando la industria del petróleo adoptó la técnica para el análisis cuantitativo de mezclas de hidrocarburos producidos en los trituradores catalíticos. Con inicio en la década de 1950, los instrumentos comerciales comenzaron a ser adaptados por los químicos a fin de identificar y elucidar la estructura de una gran variedad de compuestos orgánicos. Este uso del espectrómetro de masas, combinado con la invención de la resonancia magnética nuclear y el desarrollo de la espectrometría de infrarrojo, revolucionó la manera en la que los químicos orgánicos identifican y determinan la estructura de las moléculas. Esta aplicación de la espectrometría de masas sigue siendo muy importante.

Las aplicaciones de la espectrometría de masas molecular cambiaron drásticamente en la década de 1980 como resultado del desarrollo de nuevos métodos para producir iones de moléculas no volátiles y térmicamente inestables, como las que se encuentran con frecuencia en las ciencias biológicas. Desde 1990, ha habido un auge repentino en el área

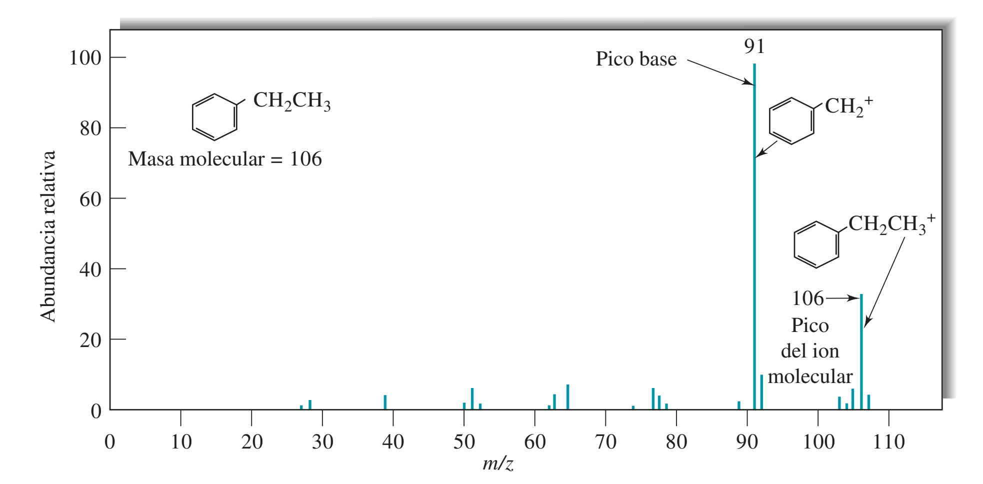


Figura 29.7 Espectro de masas del etil benceno.

de la espectrometría de masas biológica debido a estos nuevos métodos de ionización. Actualmente, la espectrometría de masas está siendo aplicada para la determinación de la estructura de polipéptidos, proteínas y otros biopolímeros de alta masa molecular.

Aquí se considera la naturaleza de los espectros de masa y los tipos de información que se pueden obtener. Las fuentes de ionización que se utilizan comúnmente se describen junto con la instrumentación espectrométrica. Por último, se describen varias aplicaciones actuales.[7]

29D.1 Espectro de masas molecular

La **figura 29.7** ilustra la manera en la que los datos espectrales de masa se presentan comúnmente. El analito es etil benceno, el cual tiene una masa molecular nominal de 106 daltones (Da). Para obtener este espectro, vapor de etil benceno es bombardeado con una corriente de electrones que lleva a la pérdida de un electrón por el analito y a la formación del ion molecular M^+, como se muestra con la reacción:

$$C_6H_5CH_2CH_3 + e^- \rightarrow C_6H_5CH_2H_3^{\cdot+} + 2e^- \qquad (29.3)$$

La especie química $C_6H_5CH_2H_3^{\cdot+}$ con carga eléctrica es el **ion molecular**. Como lo indica el punto, el ion molecular es un ion radical que tiene la misma masa molecular que la molécula.

Los picos de los iones fragmentados pueden dominar un espectro de masas molecular.

La colisión entre los electrones energéticos y las moléculas del analito generalmente transmite suficiente energía a las moléculas para dejarlas en un estado excitado. La relajación por lo general ocurre por fragmentación de una parte de los iones moleculares para producir iones cuyas masas son menores. Por ejemplo, un producto mayor en el caso del etil benceno es $C_6H_5CH_2^+$, que resulta de la pérdida de un grupo CH_3. Otros fragmentos más pequeños con carga positiva también se forman en menores cantidades.

Los iones positivos producidos por el impacto de los electrones son atraídos a través de la apertura de un espectrómetro de masas, donde son distribuidos de acuerdo con sus relaciones masa-carga y son desplegados en forma de un gráfico de barras del espectro de masas. Note en la figura 29.7 que al pico más alto en $m/z = 91$, denominado **pico base**, se le ha asignado un valor de 100. Las alturas de los picos restantes se calculan como porcentaje de la altura del pico base.

[7]Para una discusión detallada sobre la espectrometría de masas, véase D. M. Desiderio y N. M. Nibbering, eds., *Mass Spectrometry: Instrumentation, Interpretation and Applications*, Hoboken, NJ: Wiley, 2009; J. T. Watson y O. D. Sparkman, *Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications and Strategies for Data Interpretation*, 4a. ed., Chichester, RU: Wiley, 2007; R. M. Smith, *Understanding Mass Spectra: A Basic Approach*, 2a. ed., Nueva York: Wiley, 2004.

29D.2 Fuentes de iones

El punto inicial de un análisis espectrométrico es la formación de iones del analito gaseosos, y el alcance y utilidad de un método espectrométrico de masas está dictado por el proceso de ionización. La apariencia del espectro de masas para una especie química molecular dada depende en gran medida del método que se utiliza para la formación de iones. La **tabla 29.3** enlista muchas de las fuentes de iones que se han utilizado en la espectrometría de masas molecular.[8] Observe que estos métodos se clasifican en dos categorías principales: **fuentes de fase gaseosa** y **fuentes de desorción**. En las fuentes de fase gaseosa, la muestra se vaporiza primero y después se ioniza. En una fuente de desorción, la muestra en estado sólido o líquido se convierte de modo directo en iones gaseosos. Una ventaja de las fuentes de desorción es que son aplicables a muestras no volátiles y térmicamente inestables. En la actualidad, los espectrómetros de masas disponibles en el mercado están equipados con accesorios que permiten intercambiar el uso de varias de estas fuentes.

❮ La mayoría de las fuentes de iones para la espectrometría de masas molecular son fuentes de fase gaseosa o fuentes de desorción.

La fuente más utilizada es la fuente de impacto de electrones (IE). En esta fuente, las moléculas son bombardeadas con un haz de electrones de alta energía. Esto produce iones positivos, iones negativos y especies químicas neutras. Los iones positivos son dirigidos por repulsión electrostática hacia el analizador.

❮ La mayoría de las bibliotecas sobre masas espectrales contienen espectros de masas obtenidos mediante ionización de impacto electrónico.

En la de IE, el haz de electrones tiene tanta energía que se producen muchos fragmentos. Sin embargo, estos fragmentos son útiles para identificar las especies químicas moleculares que entran al espectrómetro de masas. Los espectros de masas para muchas bibliotecas de datos de EM han sido recolectados utilizando fuentes IE.

Ha habido una buena cantidad de actividad en el área de muestreo ambiental y fuentes de ionización para la espectrometría de masas.[9] Estas fuentes hacen uso de muchos de los métodos de ionización establecidos, como la IEE, IQ y plasmas, pero en ambientes de ionización directa al aire libre. Dichos ambientes permiten la ionización con pretratamientos mínimos sobre muestras de tamaño y forma inusuales que no son fáciles de examinar en condiciones de alto vacío. Existe una gran variedad de técnicas de EM ambiental, pero la ionización por desorción con electroespray (IDEE) y el análisis directo en tiempo real (ADTR) son las técnicas de vanguardia. Además, la ionización por sondas de plasma de baja temperatura (PBT), la ionización ambiental simple con espray sónico (IASES), y la ionización de ablación láser con electroespray (IALEE) han mostrado resultados prometedores.

TABLA 29.3

Fuentes de iones comunes para la espectrometría de masas molecular

Tipo básico	Nombre y sigla	Método de ionización	Tipo de espectros
Fase gaseosa	Impacto de electrones (IE)	Electrones energizados	Patrones de fragmentación
	Ionización química (IQ)	Iones gaseosos reactivos	Aductos de protones, algunos fragmentos
Desorción	Bombardeo atómico rápido (BAR)	Haz atómico energizado	Iones moleculares y fragmentos
	Ionización/desorción láser asistida por matriz (IDLAM)	Fotones de alta energía	Iones moleculares, iones polivalentes
	Ionización con electroespray (IEE)	El campo eléctrico produce un espray con carga eléctrica con desolvatos	Iones moleculares polivalentes

[8] Para más información sobre fuentes de iones modernas, véase D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis,* 6a. ed., Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007, pp. 551–563; J. T. Watson y O. D. Sparkman, *Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications and Strategies for Data Interpretation,* 4a. ed., Chichester, RU: Wiley, 2007.

[9] G. A. Harris, A. S. Galhena y F. M. Fernández, *Anal. Chem.,* **2011**, *83*, 4508, DOI:10.1021/ac200918u.

29D.3 Instrumentación para la espectrometría de masas molecular

Los espectrómetros de masas moleculares siguen el diagrama de bloques básico mostrado en la figura 29.2. La discusión se centra en los componentes de los espectrómetros de masa molecular que difieren de los espectrómetros de masas atómicos descritos en la sección 29C.

Sistemas de entrada[10]

El propósito del sistema de entrada es introducir con una mínima pérdida de vacío una muestra representativa a la fuente de iones. La mayoría de los espectrómetros de masas modernos están equipados con varios tipos de entradas para acomodar varios tipos de muestras. Los tipos de entradas más importantes se pueden clasificar en **entradas por lote**, **entradas por sonda directa**, **entradas cromatográficas** y **entradas electroforéticas**.

Las entradas por lote son las más comunes para introducir líquidos y gases.

El sistema de entrada convencional (y que es el más simple) es el de entrada por lote, en el que la muestra es volatilizada externamente y luego se permite que gotee en la región de ionización en vacío. Los líquidos y gases se pueden introducir de esta manera.

Los sólidos se pueden colocar en la punta de una sonda, para posteriormente ser insertados en la cámara de vacío y ser evaporados o sublimados por calentamiento. Los líquidos no volátiles se pueden introducir a través de entradas de flujo controlado o pueden ser desorbidos de una superficie a la que se han adherido en forma de película delgada. En general, las muestras para espectrometría de masas molecular deben ser puras debido a que la fragmentación que ocurre provoca que el espectro de masas de una mezcla sea difícil de interpretar. La cromatografía de gases (véase el capítulo 32) es una manera ideal de introducir mezclas debido a que los componentes de la mezcla son separados por el cromatógrafo antes de ser introducidos al espectrómetro de masas. La combinación de cromatografía de gases y espectrometría de masas suele llamarse CG/EM. La **figura 29.8** muestra un esquema de un instrumento para CG/EM típico. La cromatografía líquida de alta resolución y la electroforesis capilar también pueden ser acopladas a un espectrómetro de masas a través del uso de interfaces especializadas.

Analizadores de masas

Todos los analizadores de masas enlistados en la tabla 29.1 son utilizados en la espectrometría de masas. El analizador de masas de cuadrupolo se utiliza comúnmente en los sistemas con CG/EM. Los espectrómetros de alta resolución (sector magnético, doble enfoque, tiempo de vuelo, transformada de Fourier) se utilizan comúnmente cuando se van a analizar patrones de fragmentación para fines estructurales o de identificación.

La **espectrometría de masas en tándem**, también llamada **espectrometría de masas - espectrometría de masas (EM/EM)**, es una técnica que permite que el espectro de masas de un

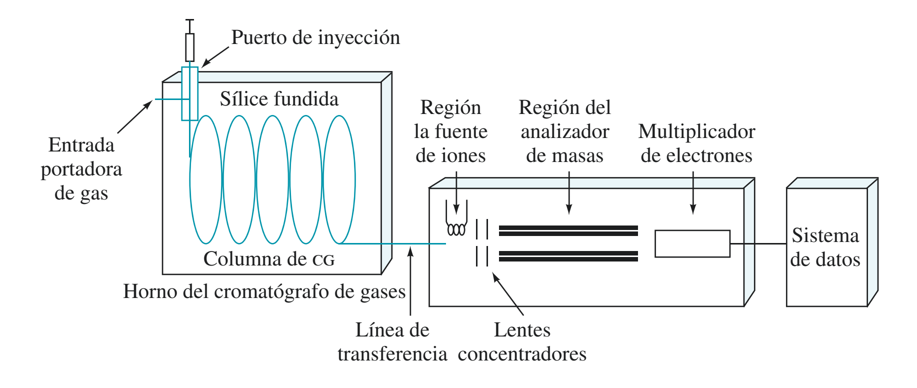


Figura 29.8 Representación esquemática de un instrumento de CG/EM capilar típico. El efluente de la CG es pasado a la entrada del espectrómetro de masas, donde las moléculas en el gas son ionizadas y fragmentadas, analizadas y detectadas.

[10]Para información adicional sobre los sistemas de entrada, véase D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis,* 6a. ed., Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007, pp. 564-566.

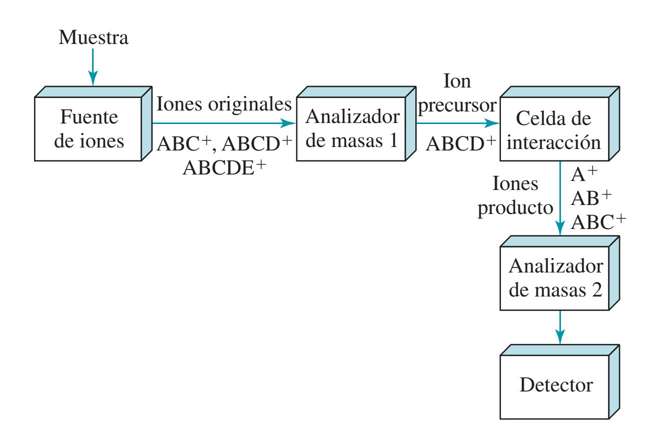


Figura 29.9 Diagrama de bloques de un espectrómetro de masas en tándem.

ion preseleccionado o fragmentado sea obtenido. La **figura 29.9** ilustra este concepto básico. Con un espectrómetro de masas en tándem, una fuente de ionización produce iones moleculares y iones fragmentados. Estos entran después al primer analizador de masas, que selecciona un ion particular (el **ion precursor**) y lo envía a la celda de interacción. En la celda de interacción, el ion precursor se puede descomponer de manera espontánea, reaccionar con un gas de colisión o puede interactuar con un haz intenso de láser para producir fragmentos, o **iones producto**. Estos iones son analizados por acción del segundo analizador de masas y detectados por el detector de iones.

Los espectrómetros de masas en tándem pueden producir una variedad de espectros distintos. Los **espectros de ion producto** se obtienen escaneando el analizador de masas 2 mientras el analizador de masas 1 se mantiene constante para actuar como un selector de masas para el ion precursor. Un **espectro de ion precursor** se puede obtener al escanear el analizador de masas 1 y seleccionar un ion producto dado con el analizador de masas 2. Si ambos analizadores de masas se escanean con una pequeña compensación de masa entre ellos, se obtiene un **espectro de pérdida neutral**. El espectro de pérdida neutral puede ser utilizado, por ejemplo, para identificar los valores de *m/z* de todos los iones que pierden una molécula común, como el agua. Finalmente, un **espectro tridimensional completo EM/EM** puede obtenerse registrando el espectro del ion producto para cada uno de los iones precursores seleccionados, esto es, escaneando el analizador de masas 2 en varias configuraciones del analizador de masas 1.

❮ Se pueden producir varios tipos de espectros distintos con un espectrómetro de masas en tándem.

La espectrometría de masas en tándem puede producir una enorme cantidad de información y se ha demostrado que es realmente útil para la elucidación estructural, así como para el análisis de mezclas. La espectrometría de masas convencional para mezclas requiere usualmente una separación cromatográfica o electroforética para presentarle a la vez al espectrómetro de masas un solo compuesto.

29D.4 Aplicaciones de la espectrometría de masas molecular

Las aplicaciones de la espectrometría de masas molecular son variadas y su uso está muy generalizado, por lo que describirlas de modo adecuado en un espacio tan limitado no es posible. La **tabla 29.4** enlista varias de las aplicaciones más importantes para dar una idea de las capacidades de la espectrometría de masas. Se describen algunas de estas aplicaciones en esta sección.

Identificación de compuestos puros

El espectro de masas de un compuesto puro provee varios tipos de datos que son útiles para su identificación. El primero es la masa molecular del compuesto, y el segundo es su fórmula molecular. Además, el estudio de los patrones de fragmentación revelados por el espectro de masas suele dar información sobre la presencia o ausencia de varios grupos funcionales. Por último, la identidad de un compuesto generalmente puede ser establecida

TABLA 29.4

Aplicaciones de la espectrometría de masas molecular
Elucidación de la estructura de moléculas orgánicas y biológicas
Determinación de la masa molecular de péptidos, proteínas y oligonucleótidos
Identificación de componentes en cromatogramas de capa fina y papel
Determinación de las secuencias de aminoácidos en muestras de polipéptidos y de proteínas
Detección e identificación de especies químicas separadas por cromatografía y por electroforesis capilar
Identificación de fármacos o de metabolitos de fármacos de los que se abusa, en sangre, orina y saliva
Monitoreo de gases en el aliento de un paciente durante una cirugía
Pruebas de presencia de fármacos en la sangre de los caballos purasangre o en atletas olímpicos
Cálculo de la antigüedad de piezas arqueológicas
Análisis de partículas de aerosoles
Determinación de residuos de pesticidas en alimentos
Monitoreo de especies químicas orgánicas volátiles en suministros de agua

comparando su espectro de masa con el de compuestos conocidos hasta que se encuentra uno muy parecido.

Análisis de mezclas

Mientras que la espectrometría de masas ordinaria es una herramienta poderosa para la identificación de compuestos puros, su utilidad para analizar mezclas, con excepción de las más simples, está limitada debido al inmenso número de fragmentos con diferentes valores de *m/z* que se producen. Generalmente es imposible interpretar el espectro tan complejo que se obtiene. Por esta razón, los químicos han desarrollado métodos en los que los espectrómetros de masas se acoplan a varios dispositivos de separación eficientes. Cuando dos o más técnicas analíticas o instrumentos se combinan para obtener un nuevo y más eficiente dispositivo, la metodología resultante suele llamarse **método acoplado**.

La cromatografía de gases/espectrometría de masas se ha vuelto una de las herramientas más poderosas que están disponibles para el análisis de mezclas orgánicas complejas y mezclas bioquímicas. En esta aplicación, se obtienen los espectros para los compuestos a medida que salen de la columna cromatográfica. Estos espectros se almacenan en una computadora y después se procesan. La espectrometría de masas también ha sido acoplada con la cromatografía líquida (CL/EM) para el análisis de muestras que contienen componentes no volátiles.

La espectrometría de masas en tándem ofrece las mismas ventajas que la CG/EM y la CL/EM y es significativamente más rápida. Mientras que las separaciones en una columna cromatográfica se obtienen en una escala de tiempo de unos cuantos minutos a horas, los espectrómetros de masas consiguen separaciones igual de eficientes en unos cuantos milisegundos. Además, las técnicas cromatográficas requieren la dilución de la muestra, con un exceso grande de una fase móvil y la remoción subsecuente de la fase móvil, lo que aumenta en gran medida la probabilidad de introducir interferencias. Como resultado, la espectrometría de masas en tándem es potencialmente más sensible que cualquiera de las dos técnicas cromatográficas acopladas debido a que el ruido químico asociado con su uso es menor. Una desventaja común de la espectrometría de masas en tándem con respecto a los otros dos procedimientos cromatográficos es el costo mayor del equipo requerido; esta diferencia parece estarse haciendo más pequeña a medida que los espectrómetros de masas en tándem se vuelven más populares.

Para algunas mezclas complejas, la combinación de CG o CL con EM no proporciona una resolución suficiente. En años recientes, se ha hecho posible acoplar los métodos cromatográficos con los espectrómetros de masas en tándem para formar sistemas CG/EM/EM y CL/EM/EM.

Determinaciones cuantitativas

Las aplicaciones de la espectrometría de masas para los análisis cuantitativos caen dentro de dos categorías. La primera es la determinación cuantitativa de especies químicas moleculares o tipos de especies químicas moleculares en muestras orgánicas, biológicas y, en algunas ocasiones, inorgánicas. Varias de estas aplicaciones se enlistan en la tabla 29.4. La segunda categoría es la determinación de la concentración de elementos en muestras inorgánicas y, de manera menos común, en muestras orgánicas y biológicas, como se discute en la sección 29C.3.



Utilice un buscador web para encontrar “espectrometría de masas por distancia de vuelo” (DDV). Localice alguna patente expedida para la técnica de DDV. ¿A quién se le expidió esa patente? Describa esta técnica y cómo difiere del enfoque por tiempo de vuelo (TDV). ¿Cuáles son sus ventajas y cuáles sus desventajas? ¿Puede ser utilizado el enfoque DDV en un arreglo de EM en tándem? Describa cómo podría acoplarse un espectrómetro DDV con un analizador TDV para conseguir un espectro de dos dimensiones completo precursor/producto iónico.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

29.1 Defina:
- **a)* Dalton.
- *b)* Filtro de masa de cuadrupolo
- **c)* Número de masa
- *d)* Analizador de sector
- **e)* Analizador de tiempo de vuelo
- *f)* Multiplicador de electrones

29.2 Nombre tres características de los plasmas acoplados inductivamente que los hacen adecuados para utilizarse en la espectrometría de masas atómica.

***29.3** ¿Qué función tiene la flama del PAI en la espectrometría de masas?

29.4 ¿Cuál es la ordenada y la abscisa de un espectro de masas ordinario?

***29.5** ¿Qué tipos de interferencias se pueden encontrar en la EMPAI?

29.6 ¿Cuál es el propósito del estándar interno en la EMPAI?

***29.7** ¿Por qué los límites de detección en la EMPAI suelen ser más bajos cuando se utilizan espectrómetros de masas con doble enfoque que cuando se utilizan espectrómetros de masas con cuadrupolo?

29.8 ¿En qué difieren las fuentes de ionización gaseosa y por desorción? ¿Cuáles son las ventajas de cada una?

***29.9** ¿Por qué se suelen producir fragmentos con la ionización con impacto de electrones?

29.10 Discuta por qué es más fácil acoplar un cromatógrafo de gases con un espectrómetro de masas que acoplar un cromatógrafo líquido con un espectrómetro de masas.

***29.11** ¿Cual es la diferencia entre un ion precursor y un ion producto en la espectrometría de masas en tándem?

29.12 Algunas fuentes de ionización, conocidas como fuentes de ionización suaves, no producen tantos fragmentos como una fuente de impacto de electrones, la cual es una fuente de ionización dura. ¿Qué tipo de fuente de ionización (dura o suave) es más útil para la elucidación de estructuras? ¿Cuál es más útil para la determinación de la masa molecular? ¿Para la identificación de compuestos? Escriba su razonamiento en la respuesta.

29.13 Desafío:

a) La energía cinética EC impartida a un ion de masa m que tiene una carga z en un analizador TDV es $\text{EC} = zeV = ½\, mv^2$, donde e es la carga electrónica, V es el voltaje del campo eléctrico y v es la velocidad del ion. Si el tubo de deriva de campo libre tiene una longitud L, muestre que el tiempo de vuelo (*flight*, en inglés), t_F, está dado por:

$$t_F = L\sqrt{\frac{m}{2zeV}}$$

b) Un ion M^+ tiene una masa de 286.1930 Da. ¿Cuál es la masa en kg del ion?

c) Muestre que la energía cinética de 1 eV es igual a 1.6×10^{-19} kg m^2 s^{-2}.

d) Si el ion recibe una energía cinética de 3000 eV antes de su introducción al tubo de vuelo, ¿cuál es su velocidad en m/s?

e) Si el tubo de vuelo tiene una longitud de 1.5 m, ¿cuánto tiempo le tomaría al ion alcanzar al detector al final del tubo de vuelo?

f) ¿Cuál sería el tiempo de vuelo para una impureza del ion con masa de 285.0410 Da?

g) ¿Cuál es la resolución requerida para separar M^+ de la impureza?



PARTE VI Cinética y separaciones

Métodos cinéticos de análisis

CAPÍTULO 30

Un automóvil moderno está equipado con un convertidor catalítico de tres vías a fin de disminuir a niveles aceptables sus emisiones de óxidos de nitrógeno, hidrocarburos sin quemar y monóxido de carbono. El convertidor debe oxidar CO e hidrocarburos sin quemar a CO_2 y H_2O y debe reducir los óxidos de nitrógeno a N_2 gaseoso. Por lo tanto, se utilizan dos catalizadores distintos: uno para la oxidación y otro para la reducción. En la fotografía se muestran tres variantes de convertidores. Muchos automóviles utilizan el catalizador de estructura de panel, mostrado en la parte inferior derecha, para maximizar la exposición de los catalizadores a la corriente del escape. Los catalizadores normalmente son metales como platino, rodio y paladio.

La cantidad de catalizador puede determinarse al medir cuánto se afecta la velocidad de una reacción química. Los métodos catalíticos, los cuales se encuentran entre los métodos analíticos más sensibles, se utilizan para el análisis de elementos traza de metales en el ambiente, de elementos orgánicos en una variedad de muestras y de enzimas en sistemas biológicos.



Los métodos cinéticos de análisis difieren en una manera fundamental de los métodos de equilibrio químico, o termodinámicos, de los que hemos hablado en los capítulos anteriores. En los métodos cinéticos, las mediciones se efectúan en condiciones dinámicas en las cuales las concentraciones de los reactivos y productos cambian en función del tiempo. En contraste, los métodos termodinámicos se llevan a cabo en sistemas que han alcanzado el equilibrio químico o estado estacionario, por lo que las concentraciones son estáticas.

En los métodos cinéticos, las mediciones se efectúan mientras aún ocurren cambios netos a nivel de la reacción. En los métodos de equilibrio químico, las mediciones se llevan a cabo bajo condiciones de equilibrio químico o estado estacionario.

La distinción entre los dos tipos de métodos se ilustra en la figura 30.1, la cual muestra el progreso en el tiempo de la reacción

$$A + R \rightleftharpoons P \tag{30.1}$$

donde A representa al analito, R al reactivo y P al producto. Los métodos termodinámicos operan en la región que está después del tiempo t_e cuando las concentraciones mayores de reactivos y producto se han vuelto constantes y el sistema químico está en equilibrio químico. En contraste, los métodos cinéticos se efectúan durante el lapso que va de 0 a t_e cuando las concentraciones de reactivos y productos cambian continuamente.

La selectividad en los métodos cinéticos se consigue al seleccionar reactivos y condiciones que produzcan diferencias en las velocidades a las cuales reaccionan el analito y las potenciales interferencias. La selectividad en los métodos termodinámicos se consigue al seleccionar reactivos y condiciones que creen diferencias en las constantes de equilibrio químico.

Los métodos cinéticos amplían considerablemente el número de reacciones químicas que pueden utilizarse para propósitos analíticos porque permiten el uso de reacciones muy lentas

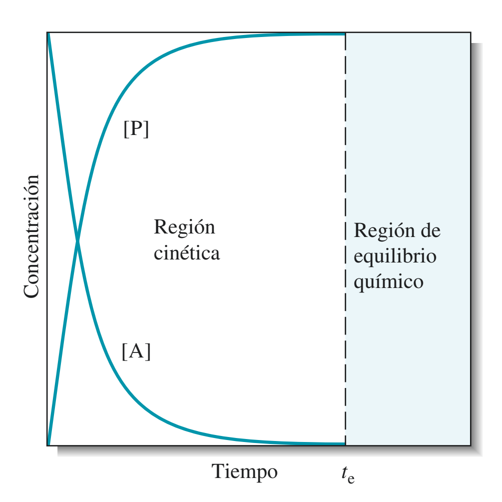


Figura 30.1 Cambio en la concentración del analito [A] y del producto [P] como función del tiempo. Hasta el tiempo t_e, las concentraciones del analito y del producto varían continuamente. Este es el régimen cinético. Después de t_e, las concentraciones del analito y del producto son estáticas.

o que muy incompletas para los procedimientos termodinámicos. Los métodos cinéticos pueden basarse sobre reacciones de formación de complejos, reacciones ácido/base, reacciones redox y otras más. Muchos de los métodos cinéticos están basados sobre reacciones catalizadas. En un tipo de método catalítico, el analito es el catalizador y es determinado a partir de su efecto sobre una reacción indicadora, con reactivos o productos que son determinados de manera conveniente. Este tipo de métodos se encuentran entre las reacciones analíticas más sensibles. En otra reacción catalizada, el catalizador se introduce para acelerar la reacción entre el analito y el reactivo. Este enfoque suele ser muy selectivo, o incluso específico, particularmente cuando el catalizador es una enzima. Sin duda alguna, el uso más extenso de los métodos cinéticos ocurre en los laboratorios bioquímicos y analíticos, donde el número de análisis basados sobre la cinética supera a aquellos basados sobre la termodinámica.[1]

30A VELOCIDADES DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

A continuación proporcionamos una breve introducción a la cinética química, la cual es necesaria para entender las bases de los métodos cinéticos de análisis.

30A.1 Mecanismos de reacción y ecuaciones de la velocidad

La **ecuación de la velocidad** de una reacción es una relación determinada experimentalmente entre la velocidad de una reacción y la concentración de los reactivos, productos y otras especies químicas, como los catalizadores, activadores e inhibidores.

El **mecanismo** mediante el cual procede una reacción consiste en una serie de ecuaciones químicas que describen los pasos elementales individuales que conducen a la formación de productos a partir de los reactivos. Gran parte de lo que los químicos saben acerca de los mecanismos se ha derivado a partir de estudios en los que la velocidad a la cual los reactivos son consumidos o a la que los productos son formados es medida como una función de variables, como la concentración de producto, temperatura, presión, pH y fuerza iónica. Este tipo de estudios conduce a una **ecuación de la velocidad** empírica que relaciona en cualquier instante la velocidad de la reacción con las concentraciones de los reactivos, productos e intermediarios. Los mecanismos son descubiertos al postular una serie de pasos elementales que son coherentes químicamente con la ecuación empírica de la velocidad. A menudo estos mecanismos son probados después al efectuar estudios diseñados para descubrir o monitorizar cualquier especie química de intermediario transitorio predicha por el mecanismo.

[1]H. O. Mottola, *Kinetic Aspects of Analytical Chemistry*, Nueva York: Wiley, 1988.

Términos de concentración en las ecuaciones de la velocidad

Las ecuaciones de la velocidad son expresiones algebraicas que consisten en términos de concentración y de constantes, las cuales frecuentemente se parecen a una expresión de constante de equilibrio químico (véase la ecuación 30.2). Sin embargo, debe observar que los términos contenidos entre corchetes en una expresión de la velocidad representan concentraciones molares en un *instante específico*, más que concentraciones molares de equilibrio químico (como en las expresiones de constantes de equilibrio químico). Este significado se enfatiza a menudo al agregar un subíndice para mostrar el tiempo al cual se refiere la concentración. Por lo tanto, $[A]_t$, $[A]_0$ y $[A]_\infty$ indican la concentración de A en los tiempos t, tiempo cero y tiempo infinito, respectivamente. El tiempo infinito se refiere a cualquier lapso mayor que el requerido para alcanzar el equilibrio químico, es decir, $t > t_e$ en la figura 30.1.

❮ En el contexto de la cinética química, las concentraciones molares (simbolizadas con los corchetes) varían con el tiempo.

Orden de reacción

Supongamos que la ecuación empírica de la velocidad para la reacción general mostrada en la ecuación 30.1 se encuentra experimentalmente para tomar la forma

$$\text{velocidad} = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{d[\text{R}]}{dt} = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k[\text{A}]^m[\text{R}]^n \qquad (30.2)$$

donde la velocidad es la derivada de la concentración de A, R o P con respecto al tiempo. Observe que las primeras dos velocidades tienen un signo negativo porque las concentraciones de A y R disminuyen conforme procede la reacción. En esta expresión de la velocidad, k es la **constante de velocidad**, m es el **orden de la reacción con respecto a A** y n es el **orden de la reacción con respecto a R**. El **orden general** de la reacción es $p = m + n$. Por lo tanto, si $m = 1$ y $n = 2$, se dice que la reacción es de primer orden en A, de segundo orden en R y de tercer orden general.

❮ Debido a que A y R se agotan, las velocidades de cambio de [A] y [R] con respecto al tiempo son negativas.

Unidades para las constantes de la velocidad

Puesto que la reducción de las velocidades es siempre expresada en términos de la concentración por unidad de tiempo, las unidades de la constante de velocidad son determinadas por el orden general p de la reacción de acuerdo con la relación

$$\frac{\text{concentración}}{\text{tiempo}} = (\text{unidades de } k)(\text{concentración})^p$$

donde $p = m + n$. Reordenando, obtenemos

$$\text{unidades de } k = (\text{concentración})^{1-p} \times \text{tiempo}^{-1}$$

Por lo tanto, las unidades para una constante de velocidad de primer orden son s^{-1}, y las unidades para la constante de velocidad de segundo orden son $M^{-1}s^{-1}$.

❮ Las unidades de la constante de velocidad k dependen del orden de la reacción. Para una reacción de primer orden, las unidades son s^{-1}.

30A.2 Ecuación de la velocidad para reacciones de primer orden

El caso más simple en el análisis matemático de reacciones cinéticas es aquel de una descomposición espontánea irreversible de una especie química A:

❮ El decaimiento radiactivo es un ejemplo de una descomposición espontánea.

$$\text{A} \xrightarrow{k} \text{P} \qquad (30.3)$$

La reacción es de primer orden en A, y la velocidad es

$$\text{velocidad} = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}] \qquad (30.4)$$

Reacciones de seudoprimer orden

Una reacción de descomposición per se generalmente no se utiliza en química analítica porque una determinación está basada sobre las reacciones que involucran al menos a dos especies químicas: un analito y un reactivo.[2] Sin embargo, normalmente la ecuación de la velocidad para una reacción que involucra dos especies químicas es tan compleja que se requieren simplificaciones para propósitos analíticos. De hecho, la mayoría de los métodos cinéticos útiles se desarrollan bajo condiciones que permiten al químico simplificar las leyes de velocidad complejas de una forma análoga a la ecuación 30.4. Una reacción de un orden mayor, que es ejecutada de tal manera que una simplificación es factible, es llamada **reacción de seudoprimer orden.** Los métodos para convertir reacciones de orden mayor a seudoprimer orden se discuten en secciones posteriores.

Matemáticas para describir el comportamiento de primer orden

Debido a que la gran mayoría de las determinaciones cinéticas son realizadas bajo condiciones de seudoprimer orden, vale la pena examinar en detalle algunas de las características de las reacciones que tienen ecuaciones de velocidad que se aproximan a la ecuación 30.4.

Al reordenar la ecuación 30.4, obtenemos

$$\frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = -k\,dt \qquad (30.5)$$

La integral de esta ecuación del tiempo cero, cuando $[\text{A}] = [\text{A}]_0$, al tiempo t, cuando $[\text{A}] = [\text{A}]_t$, es

$$\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]_t} \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = -k\int_0^t dt$$

La evaluación de las integrales da como resultado

$$\ln\frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = -kt \qquad (30.6)$$

Por último, al obtener la exponencial de ambos lados de la ecuación 30.6, obtenemos

$$\frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = e^{-kt} \qquad \text{or } [\text{A}]_t = [\text{A}]_0 e^{-kt} \qquad (30.7)$$

Esta forma integrada de la ecuación de la velocidad proporciona la concentración de A como función de la concentración inicial $[\text{A}]_0$, de la constante de velocidad k y del tiempo t. Una gráfica de esta relación se representa en la figura 30.1. El ejemplo 30.1 muestra el uso de esta ecuación para encontrar la concentración de un reactivo en un tiempo específico.

---

[2]El decaimiento radiactivo es una excepción a esta afirmación. La técnica del análisis de activación de neutrones está basada sobre la medición del decaimiento espontáneo de radioisótopos radiactivos creada por la irradiación de una muestra en un reactor nuclear.

EJEMPLO 30.1

Una reacción es de primer orden con $k = 0.0370\ s^{-1}$. Calcule la concentración de reactivo que queda 18.2 s después de haber iniciado la reacción si su concentración inicial es de 0.0100 M.

Solución

Al sustituir en la ecuación 30.7, obtenemos

$$[A]_{18.2} = (0.0100\ M)e^{-(0.0370\ s-1)(18.2\ s)} = 0.00510\ M$$

Cuando la velocidad de una reacción es seguida al monitorizar la velocidad de aparición de un producto P, en lugar de la desaparición del analito A, es útil modificar la ecuación 30.7 para relacionar la concentración de P al tiempo t con la concentración inicial del analito $[A]_0$. La concentración de A en todo momento es igual a su concentración original menos la concentración de producto (cuando 1 mol de producto se forma a partir de 1 mol de analito). Por lo tanto,

$$[A]_t = [A]_0 - [P]_t \tag{30.8}$$

Al sustituir esta expresión para $[A]_t$ en la ecuación 30.7 y reordenar, obtenemos

$$[P]_t = [A]_0(1 - e^{-kt}) \tag{30.9}$$

En la figura 30.1 se muestra también una gráfica de esta relación.

La forma de las ecuaciones 30.7 y 30.9 es aquella de una exponencial pura, la cual aparece comúnmente en las ciencias y en la ingeniería. Una exponencial pura en este caso tiene la característica útil de que tiempos iguales proporcionan una disminución fraccionaria en la concentración del reactivo o aumentos en la concentración del producto. Por ejemplo, veremos qué ocurre en el tiempo $t = \tau = 1/k$. Cuando sustituimos este tiempo en la ecuación 30.7, encontramos

❮ La fracción de reactivo utilizado (o de producto formado) en una reacción de primer orden es la misma para cualquier periodo definido.

$$[A]_\tau = [A]_0 e^{-kt} = [A]_0 e^{-k/k} = (1/e)[A]_0$$

De manera similar, para un periodo $t = 2\tau = 2/k$, tenemos

$$[A]_{2\tau} = (1/e)^2[A]_0$$

y así sucesivamente para periodos consecutivos, como lo muestra la **figura 30.2**.

El periodo $\tau = 1/k$ es en ocasiones conocido como el **tiempo de vida natural** de la especie química A. Durante el tiempo τ, la concentración de A disminuye a $1/e$ de su valor original. Un segundo periodo, de $t = \tau$ a $t = 2\tau$, produce una disminución fraccionaria equivalente en la concentración a $1/e$ del valor al inicio del segundo intervalo, el cual es $(1/e)^2$ de $[A]_0$. Un ejemplo más conocido de esta propiedad de exponenciales se encuentra en la vida media $t_{1/2}$ de los radioisótopos. Durante un periodo $t_{1/2}$, la mitad de los átomos en la muestra de un elemento radiactivo decae hacia los productos. Un segundo periodo de $t_{1/2}$ disminuye la cantidad del elemento a un cuarto de su número original, y así sucesivamente para periodos consecutivos. Independientemente del intervalo seleccionado, periodos iguales transcurridos producen la misma disminución fraccionaria en la concentración para un proceso de primer orden.

❮ Desafío: Derive una expresión para $t_{1/2}$ en términos de τ.

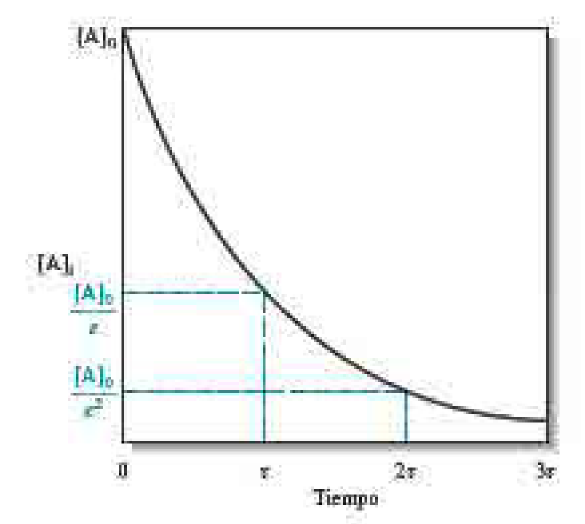


Figura 30.2 Progreso de la curva para una reacción de primer orden que muestra que un mismo periodo transcurrido produce una disminución fraccional igual en la concentración del analito.

EJEMPLO 30.2

Calcule el tiempo requerido para que una reacción de primer orden con $k = 0.0500$ s^{-1} se complete al 99.0%.

Solución

Para que se complete el 99.0%, $[A]_t/[A]_0 = (100 - 99)/100 = 0.010$. Al sustituir en la ecuación 30.6, se obtiene

$$\ln 0.010 = -kt = -(0.0500\ s^{-1})t$$

$$t = -\frac{\ln 0.010}{0.0500\ s^{-1}} = 92\ s$$

30A.3 Ecuaciones de la velocidad para las reacciones de segundo orden y de seudoprimer orden

Considere una típica reacción analítica en la cual 1 mol de analito A reacciona con 1 mol de reactivo B para dar un producto P. Por ahora, supongamos que la reacción es irreversible y escribamos

$$A + R \xrightarrow{k} P \tag{30.10}$$

Si la reacción ocurre en un solo paso elemental, la velocidad es proporcional a la concentración de cada uno de los reactivos, y la ecuación de la velocidad es

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][R] \tag{30.11}$$

La reacción es de primer orden en cada uno de los reactivos y es de segundo orden general. Si la concentración de R es seleccionada de tal manera que $[R] >> [A]$, la concentración de R cambia muy poco durante el curso de la reacción y podemos escribir $k[R] =$ constante $= k'$. La ecuación 30.11 es entonces escrita de nuevo como

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k'[\mathrm{A}] \tag{30.12}$$

la cual es idéntica en la forma del caso de primer orden de la ecuación 30.4. Por lo tanto, se dice que la reacción es de **seudoprimer orden** en A (véase el ejemplo 30.3).

Las reacciones de segundo orden y de un orden mayor pueden hacerse de seudoprimer orden a través del control de las condiciones experimentales.

EJEMPLO 30.3

Para una reacción de seudoprimer orden en la cual el reactivo está presente en un exceso de 100 veces, encuentre el error relativo que resulta al suponer que k[R] es constante cuando se ha completado 40% de la reacción.

Solución

La concentración inicial del reactivo puede ser expresada como

$$[\mathrm{R}]_0 = 100[\mathrm{A}]_0$$

Al 40% de la reacción, permanece el 60% de A. Por lo tanto,

$$[\mathrm{A}]_{40\%} = 0.60[\mathrm{A}]_0$$
$$[\mathrm{R}]_{40\%} = [\mathrm{R}]_0 - 0.40[\mathrm{A}]_0 = 100[\mathrm{A}]_0 - 0.40[\mathrm{A}]_0 = 99.6[\mathrm{A}]_0$$

Suponiendo un comportamiento de seudoprimer orden, la velocidad al 40% de la reacción es

$$-\frac{d[\mathrm{A}]_{40\%}}{dt} = k[\mathrm{R}]_0[\mathrm{A}]_{40\%}$$

La velocidad verdadera al 40% de la reacción es $k(99.6[\mathrm{A}]_0)(0.60[\mathrm{A}]_0)$. Por lo tanto, el error relativo es

$$\frac{k(100[\mathrm{A}]_0)(0.60[\mathrm{A}]_0) - k(99.6[\mathrm{A}]_0)(0.60[\mathrm{A}]_0)}{k(99.6[\mathrm{A}]_0)(0.60[\mathrm{A}]_0)} = 0.004 \quad (\text{o } 0.4\%)$$

Como muestra el ejemplo 30.3, el error asociado a la determinación de la velocidad de una reacción de seudoprimer orden con un exceso de 100 veces de reactivo es muy bajo. Un exceso de 50 veces de reactivo conduce a un error del 1%, el cual es normalmente considerado como aceptable en los métodos cinéticos. Por otra parte, el error es aun menos significativo en tiempos cuando el porcentaje de finalización de la reacción es menor que el 40%.

En contadas ocasiones, las reacciones son completamente irreversibles, y una descripción rigurosa de la cinética de una reacción de segundo orden que ocurre en un solo paso debe tomar en cuenta la reacción inversa. La velocidad de la reacción es la diferencia entre la velocidad hacia los productos y la reacción inversa:

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k_1[\mathrm{A}][\mathrm{R}] - k_{-1}[\mathrm{P}]$$

donde k_1 es la constante de velocidad de segundo orden para la reacción hacia los productos y k_{-1} es la constante de velocidad de primer orden para la reacción inversa. Al derivar esta ecuación, suponemos por simplicidad que se forma un solo producto, pero también pueden describirse casos más complejos.[3] Mientras se mantienen las condiciones tales que k_{-1} o [P] son relativamente pequeñas, la velocidad de la reacción inversa es despreciable y se introduce un error muy bajo al suponer un comportamiento de seudoprimer orden.

Resumen de hoja de cálculo En el capítulo 13 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, el primer ejercicio explora las propiedades de las reacciones de primer y segundo órdenes. Se estudia el comportamiento en el tiempo de ambos tipos de reacciones y se abordan los métodos de gráficas lineales; también se investigan las condiciones necesarias para obtener comportamientos de seudoprimer orden.

30A.4 Reacciones catalizadas

Las enzimas son moléculas de alta masa molecular que catalizan las reacciones en los sistemas biológicos. Las enzimas pueden funcionar como reactivos analíticos altamente selectivos.

Las reacciones catalizadas, particularmente aquellas en las cuales las enzimas funcionan como catalizadores, son utilizadas en gran medida para la determinación de varias especies biológicas y bioquímicas, así como en la de un gran número de cationes y aniones inorgánicos. Por lo tanto, debemos utilizar reacciones catalizadas por enzimas para ejemplificar las ecuaciones de la velocidad catalíticas y para mostrar cómo estas velocidades de reacción pueden condensarse a relaciones algebraicas relativamente simples, como la ecuación de seudoprimer orden mostrada en la ecuación 30.12. Estas relaciones simplificadas pueden entonces ser utilizadas para propósitos analíticos.

Reacciones catalizadas por enzimas

La especie química sobre la cual actúa una enzima es llamada sustrato. Las especies químicas que aumentan la velocidad de una reacción, pero que no participan en la estequiometría de la reacción, son llamados activadores. Las especies químicas que no participan en la reacción estequiométrica, pero que disminuyen la velocidad de la reacción, son llamadas inhibidores.

Las enzimas son moléculas de proteína de alta masa molecular que catalizan reacciones de importancia en la biología y en la biomedicina. El artículo 30.1 discute las características básicas de las enzimas. Las enzimas son particularmente útiles como reactivos analíticos, porque muchas de ellas son catalizadores muy selectivos para las reacciones con moléculas conocidas como **sustratos**. Por ejemplo, la enzima glucosa oxidasa cataliza de manera muy selectiva la reacción de su sustrato β-D-glucosa con el oxígeno para formar una gluconolactona. Además de la determinación de sustratos, las reacciones catalizadas por enzimas son utilizadas para la determinación de activadores, inhibidores y, por supuesto, de las enzimas mismas.[4]

El comportamiento de muchas enzimas es consistente con el mecanismo general

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} P + E \quad (30.13)$$

En este **mecanismo de Michaelis-Menten**, la enzima E reacciona de manera reversible con el sustrato S para formar un complejo enzima-sustrato ES. Este complejo posteriormente se descompone de manera irreversible para formar al producto o productos y a la enzima regenerada. La ecuación de la velocidad para este mecanismo supone una de dos formas, dependiendo de las velocidades relativas de los dos pasos. En el caso más general, las velocidades de los dos pasos son comparables en magnitud. En este caso de estado

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

[3]Ver J. H. Espenson, *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, 2a. ed., Nueva York: McGraw Hill, 1995, pp. 49–52.

[4]Para una revisión de las reacciones catalizadas para los métodos cinéticos, véase S. R. Crouch, A. Scheeline y E.W. Kirkor, *Anal. Chem.*, 2000, *72*, 53R, DOI: 10.1021/a1000004b.

ARTÍCULO 30.1

Enzimas

Las enzimas son proteínas que catalizan las reacciones necesarias para el mantenimiento de la vida. Al igual que todas las proteínas, las enzimas consisten en cadenas de aminoácidos. Las fórmulas estructurales de algunos aminoácidos importantes se muestran en la **figura 30A.1**. Las moléculas formadas mediante un enlace entre dos o más aminoácidos son llamadas **péptidos**. Cada aminoácido en un péptido es llamado **residuo**. Las moléculas con muchos aminoácidos unidos son **polipéptidos**, y aquellas con largas cadenas de polipéptidos son **proteínas**. Las enzimas difieren de otras proteínas en que un área específica de su estructura, llamada sitio activo, participa en la catálisis. Como resultado, la catálisis enzimática frecuentemente es muy específica y favorece un sustrato determinado sobre otros compuestos estrechamente relacionados.

La estructura de una proteína es muy importante para su función. La **estructura primaria** es la secuencia de aminoácidos que constituyen la proteína. La **estructura secundaria** es la forma que adquiere la cadena polipeptídica. Hay dos tipos de estructuras secundarias, las β-hélice y las β-hoja plegada. La β-hélice representada en la **figura 30A.2** es la forma más común adoptada por las proteínas animales. En esta estructura, la forma helicoidal se conserva mediante los puentes de hidrógeno entre los residuos vecinos. La β-hoja plegada se muestra en la **figura 30A.3**. En esta estructura, la cadena peptídica se encuentra casi totalmente extendida y los puentes de hidrógeno se encuentran en secciones paralelas de las cadenas polipeptídicas, y no entre los vecinos cercanos como en las β-hélice. La estructura tipo β-hoja plegada se encuentra en fibras como la seda.

La **estructura terciaria** es la forma tridimensional general en la cual las β-hélices o las β-hojas plegadas se pliegan como resultado de las interacciones entre residuos alejados en la estructura primaria. Las proteínas pueden tener también una **estructura cuaternaria**, la cual describe cómo la cadena polipeptídica se pliega en una proteína formada por múltiples cadenas.

La efectividad de una enzima como catalizador es llamada **actividad enzimática**. La actividad está relacionada muy de cerca con la forma tridimensional de la proteína, particularmente con su sitio activo. En general, el sitio activo es una región de la proteína que une al sustrato. La especificidad de la enzima depende en alto grado de la estructura de la región del sitio activo. Una explicación de la función del sitio activo es el modelo de "llave y cerradura". El ajuste del sustrato con el sitio activo es considerado como responsable de la especificidad de la catálisis. Se han propuesto muchos otros modelos más complejos, como el modelo de ajuste inducido.

Se ha descubierto un gran número de enzimas. Solo una fracción de ellas ha sido aislada y purificada. La

glicina (gli) — $H_2N-CH(H)-C(=O)-OH$

valina (val) — $H_2N-CH(CH(CH_3)-CH_3)-C(=O)-OH$

alanina (ala) — $H_2N-CH(CH_3)-C(=O)-OH$

serina (ser) — $H_2N-CH(CH_2-OH)-C(=O)-OH$

tirosina (tir) — $H_2N-CH(CH_2-C_6H_4-OH)-C(=O)-OH$

cisteína (cis) — $H_2N-CH(CH_2-SH)-C(=O)-OH$

Figura 30A.1 Algunos aminoácidos importantes. Hay 20 aminoácidos distintos en la naturaleza.

(continúa)

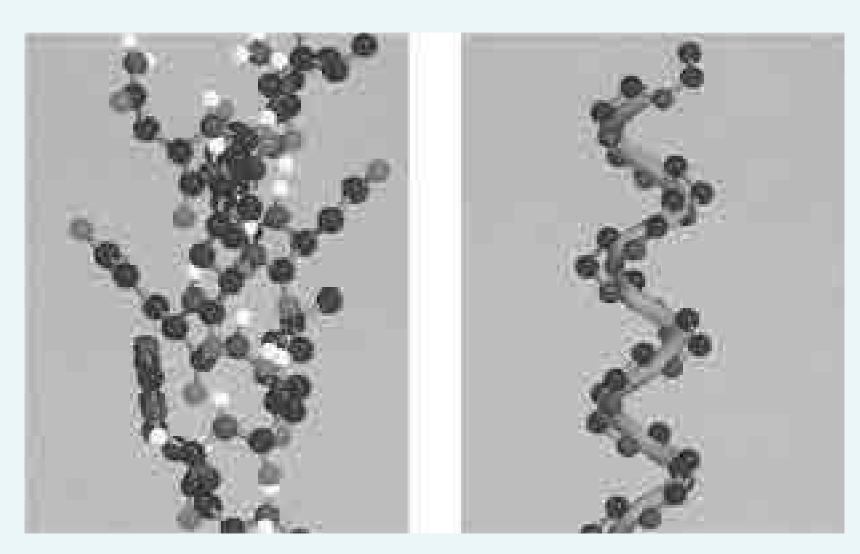


Figura 30A.2 La β-hélice. En el modelo del lado izquierdo se muestran los puentes de hidrógeno entre los residuos de aminoácidos vecinos que conducen a la estructura helicoidal. En el modelo del lado derecho se muestran únicamente los átomos de la cadena polipeptídica para revelar de manera más clara la estructura helicoidal. (Adaptado de D. L. Reger, S. R. Goode y D. W. Ball, *Chemistry: Principles and Practice*, 3a. ed., Belmont, CA: Brooks/Cole, 2010.)

disponibilidad comercial de algunas de las enzimas más útiles ha estimulado el interés en su uso analítico. Algunas enzimas han sido enlazadas de manera covalente a soportes sólidos o han sido encapsuladas en geles y membranas para hacerlas reutilizables y disminuir su costo.

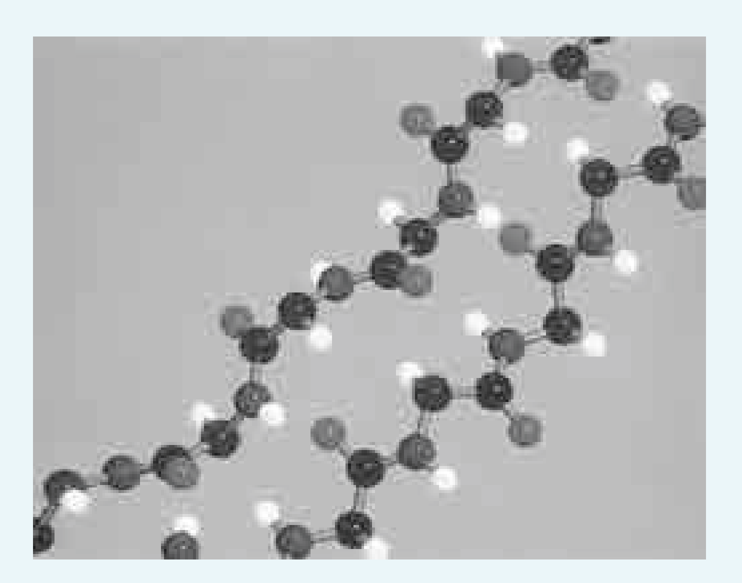


Figura 30A.3 La β-hoja plegada. Observe que los puentes de hidrógeno se realizan entre diferentes secciones de una cadena polipeptídica o entre distintas cadenas, conduciendo a una estructura más extensa. (Adaptado de D. L. Reger, S. R. Goode y D. W. Ball, *Chemistry: Principles and Practice*, 3a. ed. Belmont, CA: Brooks/Cole, 2010.)

estacionario, el ES se descompone tan rápidamente como es formado, y su concentración puede suponerse que es baja y relativamente constante durante la mayor parte de la reacción. Si el segundo paso es más lento en demasía que el primero, los reactivos y el ES están en esencia siempre en equilibrio químico. Este caso de equilibrio químico puede ser derivado a partir del caso general. En las secciones siguientes, mostramos que, en ambos casos, las condiciones de la reacción pueden ser arregladas para producir relaciones simples entre la velocidad y la concentración del analito.

Caso del estado estacionario

En el tratamiento más general, derivamos de la ecuación 30.13 la ecuación de la velocidad correspondiente al mecanismo mediante el uso de la **aproximación al estado estacionario.** En esta aproximación, la concentración del ES es de suponer que es baja y relativamente constante a lo largo de la reacción. El complejo enzima-sustrato se forma en el primer paso con una constante de velocidad k_1. Se descompone por medio de dos vías: el paso inverso del primer paso (constante de velocidad k_{-1}) y mediante el segundo paso para formar el o los productos (constante de velocidad k_2). El suponer que [ES] permanece constante a lo largo de la reacción es lo mismo que suponer que la velocidad de cambio de [ES], d[ES/dt], es cero. Por lo tanto, en términos matemáticos, el supuesto del estado estacionario se escribe como

$$\frac{d[\mathrm{ES}]}{dt} = k_1[\mathrm{E}][\mathrm{S}] - k_{-1}[\mathrm{ES}] - k_2[\mathrm{ES}] = 0 \tag{30.14}$$

En la ecuación 30.14, las concentraciones de la enzima [E] y del sustrato se refieren a las concentraciones libres en cualquier tiempo t. Normalmente queremos expresar la ecuación de la velocidad en términos de la concentración de la enzima, concentración que es conocida o cuantificable. Mediante el balance de masas, la concentración (inicial) de enzima $[\mathrm{E}]_0$ está dada por

$$[\mathrm{E}]_0 = [\mathrm{E}] + [\mathrm{ES}] \tag{30.15}$$

La velocidad de la formación de producto está dada por

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_2[\mathrm{ES}] \tag{30.16}$$

Si resolvemos la ecuación 30.14 para [ES], obtenemos

$$[\mathrm{ES}] = \frac{k_1[\mathrm{E}][\mathrm{S}]}{k_{-1} + k_2} \tag{30.17}$$

Si ahora sustituimos por [E] la expresión dada en la ecuación 30.15 y resolvemos para [ES], encontramos

$$[\mathrm{ES}] = \frac{k_1[\mathrm{E}]_0[\mathrm{S}]}{k_{-1} + k_2 + k_1[\mathrm{S}]} \tag{30.18}$$

Al sustituir este valor por [ES] en la ecuación 30.16 y reordenar los términos, se llega a la ecuación de la velocidad

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = \frac{k_2[\mathrm{E}]_0[\mathrm{S}]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [\mathrm{S}]} = \frac{k_2[\mathrm{E}]_0[\mathrm{S}]}{K_m + [\mathrm{S}]} \tag{30.19}$$

donde el término $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$ es conocido como la **constante de Michaelis.** La ecuación 30.19 es llamada a menudo **ecuación de Michaelis-Menten.** A partir de la ecuación 30.17, puede observarse que la constante de Michaelis K_m está dada por

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = \frac{[E][S]}{[ES]} \tag{30.20}$$

La constante de Michaelis es muy similar a la constante de equilibrio químico para la disociación del complejo enzima-sustrato; en ocasiones es referida como **constante de seudoequilibrio** químico porque la k_2 en el numerador evita que sea una constante de equilibrio químico "verdadera". La constante de Michaelis se expresa normalmente en unidades de milimoles/litro (mM) y varía entre 0.01 a 100 mM para muchas enzimas, como puede observarse en la **tabla 30.1**.

La ecuación de la velocidad dada en la ecuación 30.19 puede simplificarse de tal forma que la velocidad de la reacción es proporcional a la concentración ya sea de la enzima o del sustrato. Por ejemplo, si la concentración del sustrato es tan alta que supera la constante de Michaelis, $[S] \gg K_m$, la ecuación 30.19 se reduce a

Para determinar a las enzimas, la concentración del sustrato debe ser alta comparada con la constante de Michaelis, $[S] \gg K_m$.

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[E]_0 \tag{30.21}$$

Bajo estas condiciones, cuando la velocidad es independiente de la concentración del sustrato, se dice que la reacción es de **seudoorden cero** en sustrato, y la velocidad es proporcional a la concentración de la enzima. Se dice entonces que la enzima está saturada con sustrato.

Cuando las condiciones son tales que la concentración de S es baja o cuando K_m es relativamente alta, entonces $[S] \ll K_m$, y la ecuación 30.19 se simplifica a

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2}{K_m}[E]_0[S] = k'[S]$$

TABLA 30.1

Constantes de Michaelis de algunas enzimas

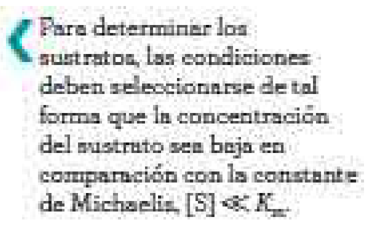
Enzima	Sustrato	K_m, mM
Fosfatasa alcalina	*p*-Nitrofenilfosfato	0.1
Catalasa	H_2O_2	25
Hexocinasa	Glucosa	0.15
		1.5
Creatina fosfocinasa	Creatina	19
Anhidrasa carbónica	HCO_3^-	9.0
Quimotripsina	*n*-Benzoiltirosinamida	2.5
	n-Formiltirosinamida	12.0
	n-Acetiltirosinamida	32
	Gliciltirosinamida	122
Glucosa oxidasa	Glucosa saturada con O_2	0.013
Lactato deshidrogenasa	Lactato	8.0
	Piruvato	0.125
L-aminoácido oxidasa	L-leucina	1.0
Ureasa	Urea	2.0
Uricasa	Ácido úrico saturado con O_2	0.0175

D-glucosa D-fructosa

Modelos moleculares de la glucosa y de la fructosa. La glucosa y la fructosa son monosacáridos importantes. La glucosa es un polihidroxialdehído, mientras que la fructosa es una polihidroxicetona. La glucosa es la fuente de energía primaria para las células biológicas. La fructosa es el azúcar principal predominante en frutas y vegetales. Ambos azúcares son sustratos de una o más enzimas.

donde $k' = k_2[E]_0/K_m$. Por lo tanto, la cinética es de primer orden en el sustrato. Para utilizar esta ecuación en la determinación de las concentraciones del analito, es necesario medir $d[P]/dt$ al inicio de la reacción, donde $[S] = [S]_0$, de modo tal que

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k'[S]_0 \tag{30.22}$$


Para determinar los sustratos, las condiciones deben seleccionarse de tal forma que la concentración del sustrato sea baja en comparación con la constante de Michaelis, $[S] \ll K_m$.

Las regiones donde las ecuaciones 30.21 y 30.22 son aplicables se muestran en la figura 30.3, en la cual la velocidad inicial de una reacción catalizada por una enzima es graficada en función de la concentración del sustrato. Cuando la concentración del sustrato es baja, la ecuación 30.22, la cual es lineal en la concentración de sustrato, determina la forma de la curva y es esta región la que se utiliza para determinar la cantidad de sustrato presente.

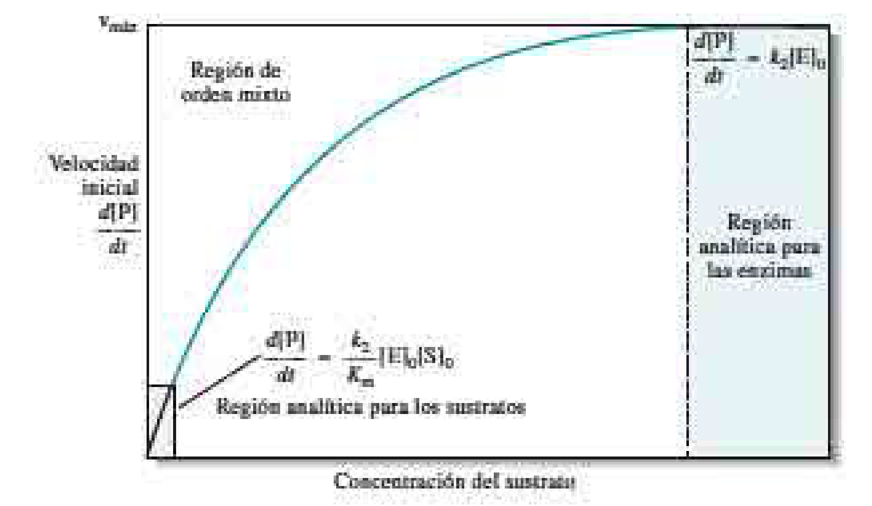


Figura 30.3 Gráfica de la velocidad inicial de formación de producto como una función de la concentración de sustrato que muestra las partes de la curva útiles para la determinación del sustrato y enzima.

Si se desea determinar la cantidad de enzima, se emplea la región de alta concentración, donde es válida la ecuación 30.21 y la velocidad es independiente de la concentración del sustrato. La velocidad limitante de la reacción a valores elevados de [S] es la velocidad máxima que puede alcanzarse con una concentración de enzima dada, $v_{máx}$, como lo indica la figura 30.3. Se puede demostrar que el valor de la concentración del sustrato a un valor exactamente de $v_{máx}/2$ es igual a la constante de Michaelis, K_m. El ejemplo 30.4 muestra el uso de la ecuación de Michaelis-Menten.

EJEMPLO 30.4

La enzima ureasa, la cual cataliza la hidrólisis de urea, es utilizada ampliamente para determinar urea en la sangre. Los detalles de esta aplicación están descritos en el artículo 30.3, en la página 842. La constante de Michaelis para la ureasa a temperatura ambiente es 2.0 mM y $k_2 = 2.5 \times 10^4\ s^{-1}$ a pH 7.5. *a)* Calcule la velocidad inicial de la reacción cuando la concentración de urea es 0.030 mM y cuando la concentración de ureasa es 5.0 μM y *b)* determine $v_{máx}$.

Solución

a) A partir de la ecuación 30.19,

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_m + [S]}$$

Al inicio de la reacción, $[S] = [S]_0$, y

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{(2.5 \times 10^4\ s^{-1})(5.0 \times 10^{-6}M)(0.030 \times 10^{-3}M)}{2.0 \times 10^{-3}M + 0.030 \times 10^{-3}M}$$

$$= 1.8 \times 10^{-3}M\ s^{-1}$$

b) La figura 30.3 revela que $d[P]/dt = v_{máx}$ cuando la concentración del sustrato es grande y, por lo tanto, se aplica la ecuación 30.21. Por ende,

$$d[P]/dt = v_{máx} = k_2[E]_0 = (2.5 \times 10^4\ s^{-1})(5.0 \times 10^{-6}\ M) = 0.125\ M\ s^{-1}$$

Caso del equilibrio químico

Podemos derivar el caso del equilibrio químico a partir del caso general del estado estacionario que acabamos de discutir. Cuando la conversión del ES a los productos es lenta en comparación con el primer paso reversible de la ecuación 30.13, el primer paso está en esencia en equilibrio químico durante todo el proceso. Matemáticamente, esto ocurre cuando k_2 es mucho menor que k_{-1}. En estas condiciones, la ecuación 30.19 se convierte en

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]}{\frac{k_{-1}}{k_1} + [S]} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K + [S]} \tag{30.23}$$

donde la constante K es ahora una constante de equilibrio químico verdadera dada por $K = k_{-1}/k_1$. Observe que la forma de la ecuación 30.23 es idéntica a la ecuación de Michaelis-Menten, ecuación 30.19. Solo hay una diferencia sutil en la definición de K_m y K. Por lo

tanto, las concentraciones de enzima y de sustrato pueden ser determinadas de la misma forma como para el caso del estado estacionario para las reacciones enzimáticas en las cuales k_2 es pequeña y se mantiene el supuesto del equilibrio químico. Las concentraciones de la enzima son determinadas en condiciones donde la concentración del sustrato es elevada, aunque las concentraciones del sustrato son determinadas cuando $[S] \ll K$.

Hay mecanismos muchos más complejos para las reacciones enzimáticas que involucran a reacciones reversibles, sustratos múltiples, activadores e inhibidores. Las técnicas para modelado y análisis de estos sistemas están disponibles.[5]

Aunque nuestra discusión hasta ahora se ha centrado en los métodos enzimáticos, un tratamiento análogo para la catálisis ordinaria proporciona ecuaciones de la velocidad que son similares en su forma a aquellas para las enzimas. Estas expresiones frecuentemente se reducen al caso del primer orden a fin de facilitar el tratamiento de los datos y muchos ejemplos de métodos de análisis cinético se encuentran en la bibliografía.[6]

Resumen de hoja de cálculo El segundo ejercicio en el capítulo 13 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, trata sobre la catálisis enzimática. Se realiza una transformación lineal de tal manera que la constante de Michaelis (K_m) y la velocidad máxima ($v_{máx}$) pueden ser determinadas a partir de un procedimiento de mínimos cuadrados. El método de regresión no lineal se utiliza con el Solver de Excel para encontrar estos parámetros al ajustar la ecuación no lineal de Michaelis-Menten.

30B DETERMINACIÓN DE LAS VELOCIDADES DE LA REACCIÓN

Varios métodos se utilizan para la determinación de las velocidades de la reacción. En esta sección, describimos algunos de estos métodos y cómo son utilizados.

30B.1 Métodos experimentales

La forma en la que se determina la velocidad depende de si la reacción de interés es rápida o lenta. Una reacción es considerada como rápida si se completa al 50% en 10 s o menos. Los métodos analíticos que utilizan reacciones rápidas generalmente requieren un equipo especial que permita un mezclado rápido de los reactivos y también un registro rápido de los datos, como se discute en el artículo 30.2.

Una **reacción rápida** se completa al 50% en 10 s o menos.

ARTÍCULO 30.2

Reacciones rápidas y de flujo detenido

Uno de los métodos más populares y más confiables para efectuar reacciones rápidas es el mezclado por flujo detenido. En esta técnica, flujos de reactivos y de muestra se mezclan rápidamente y el flujo de la disolución mezclada es detenido de repente. El progreso de la reacción se monitoriza en una posición posterior al punto de mezclado. En la **figura 30A.4** se muestra un sistema de mezclado de flujo detenido.

Para ejemplificar la operación del instrumento, comenzamos con las jeringas conductoras llenas de reactivo y de muestra, y con las válvulas A, B y C cerradas. La jeringa de interrupción está

(continúa)

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

[5]Por ejemplo, véase Heino Prinz, *Numerical Methods for the Life Scientist*, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011; P. F. Cook y W. W. Cleland, *Enzyme Kinetics and Mechanisms*, Nueva York: Garland Science, 2007.

[6]Véase D. Pérez-Bendito y M. Silva, *Kinetic Methods in Analytical Chemistry*, Nueva York: Halsted Press-Wiley, 1988; H. A. Mottola, *Kinetic Aspects of Analytical Chemistry*, Nueva York: Wiley, 1988.

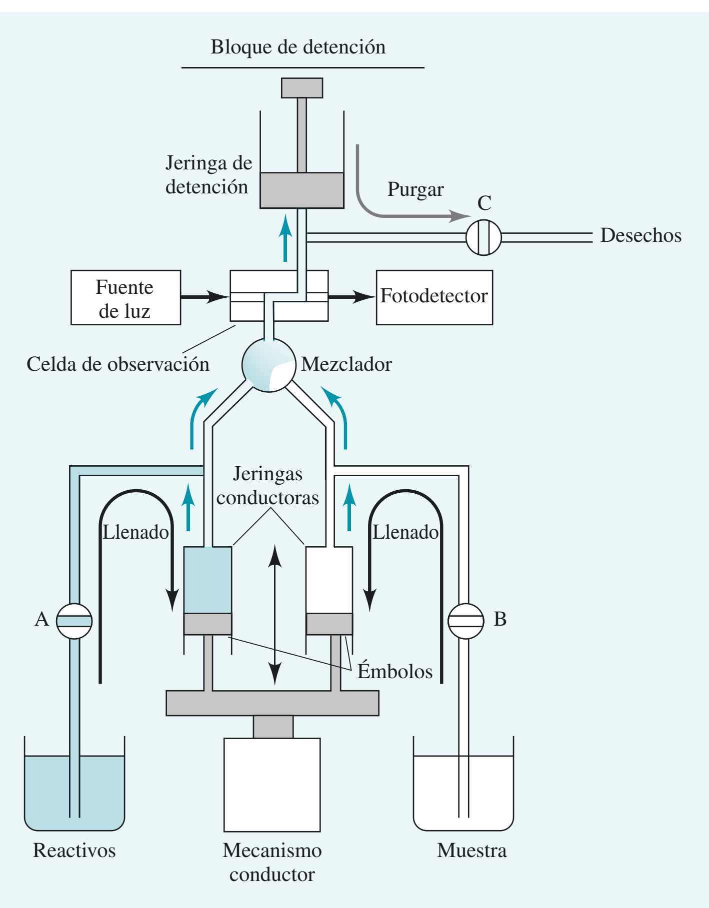


Figura 30A.4 Aparato de mezclado de flujo detenido.

vacía. El mecanismo de acción es entonces activado para empujar rápidamente los émbolos de las jeringas. El reactivo y la muestra pasan hacia el mezclador, donde son mezclados, y pasan inmediatamente hacia la celda de observación, como lo indican las flechas verdes.

La mezcla de la reacción pasa entonces hacia la jeringa de detención. Cuando se llena la jeringa de detención, el émbolo de la misma alcanza al bloque de detención. Este evento provoca que el flujo cese casi de manera instantánea con un bloque de disolución recientemente mezclado contenido en la celda de observación. En este ejemplo, la celda de observación es transparente, de tal forma que un haz de luz puede pasar a través de ella para realizar mediciones de absorción. De esta forma, el progreso de la reacción puede ser monitorizado. Todo lo que se necesita es que el tiempo muerto (tiempo entre la llegada de los reactivos y la llegada de la muestra en la celda de observación) sea relativamente breve con respecto al tiempo requerido para que la reacción proceda hasta completarse. Para sistemas bien diseñados en los cuales el flujo turbulento del mezclado proporciona un mezclado muy rápido y eficiente, el tiempo muerto está en el orden de 2 a 4 ms. Por lo tanto, las reacciones de primer orden o de seudoprimer orden con $\tau \approx 25$ ms ($k \approx 40$ s^{-1}) pueden ser examinadas utilizando la técnica del flujo detenido.

Cuando se ha completado la reacción, la válvula C se abre y el émbolo de detención es empujado hacia abajo para purgar el contenido de la jeringa de detención (flecha gris). La válvula C está cerrada, las válvulas A y B están abiertas y el mecanismo de acción es desplazado hacia abajo para llenar con disolución las jeringas conductoras (flechas negras). En este punto, el aparato está listo para un nuevo experimento rápido. El aparato entero puede ser puesto bajo el control de un ordenador, el cual puede también recolectar y analizar los datos. El mezclado por flujo detenido ha sido utilizado para estudios fundamentales de reacciones rápidas y para determinaciones cinéticas rutinarias de analitos involucrados en reacciones rápidas. Los principios de dinámica de fluidos que hacen posible el mezclado por flujo detenido así como las capacidades para manejar la disolución de este y de otros dispositivos similares son utilizados en varios contextos para mezclar automáticamente disoluciones y medir concentraciones en numerosos laboratorios industriales y clínicos.

Si una reacción es suficientemente lenta, los métodos convencionales de análisis pueden ser utilizados para determinar la concentración de un reactivo o producto como una función del tiempo. Con frecuencia, sin embargo, la reacción de interés es muy rápida para la mayoría de las técnicas estáticas, es decir, los cambios en las concentraciones varían de modo apreciable durante el proceso de medición. En estas circunstancias, la reacción debe detenerse mientras se realiza la medición, o bien, se debe emplear una técnica instrumental que registre continuamente las concentraciones conforme procede la reacción. En el primer caso, una alícuota es removida de la mezcla de reacción y es rápidamente detenida al mezclarla con un reactivo que se combina con uno de los reactivos de manera que detiene la reacción. Alternativamente, la detención de la reacción se consigue al disminuir con rapidez la temperatura para ralentizar la reacción a un nivel aceptable para el paso de medición. Por desgracia, las técnicas de detención de reacciones tienden a ser laboriosas y consumen mucho tiempo, por lo cual no son utilizadas ampliamente para propósitos analíticos.

El método más conveniente para obtener datos cinéticos es monitorizar de manera continua el progreso de la reacción mediante la espectrofotometría, conductometría, potenciometría, amperometría o alguna técnica instrumental. Con la llegada de los ordenadores de bajo costo, las lecturas instrumentales proporcionales a las concentraciones de los reactivos o productos son registradas directamente como una función del tiempo, son almacenadas en la memoria del ordenador y son recuperadas de nuevo para el procesamiento de los datos. Los principios del flujo detenido también pueden ser empleados con los analizadores de inyección de flujo (véase la sección 8C) al apagar la bomba o detener de otra forma el flujo cuando la mezcla de reacción se encuentra en la cámara de observación.[7] Aunque no es una técnica para las reacciones rápidas como lo es el mezclado por flujo detenido, la inyección de flujo ha sido utilizada exitosamente en varias determinaciones basadas en reacciones enzimáticas.

En las siguientes secciones exploramos algunas estrategias utilizadas en los métodos cinéticos para permitir la determinación de las concentraciones del analito a partir de gráficas del progreso de la reacción.

30B.2 Tipos de métodos cinéticos

Los métodos cinéticos se clasifican de acuerdo con el tipo de relación que existe entre la variable medida y la concentración del analito.

Método diferencial

En el **método diferencial**, las concentraciones son computadas a partir de las velocidades de la reacción por medio de una forma diferencial de una expresión de la velocidad. Las velocidades se determinan al medir la pendiente de la curva que relaciona la concentración del analito o producto con el tiempo de la reacción. Para ejemplificarlo, vamos a sustituir $[A]_t$ de la ecuación 30.7 por [A] en la ecuación 30.4:

$$\text{velocidad} = -\left(\frac{d[\text{A}]}{dt}\right) = k[\text{A}]_t = k[A]_0 e^{-kt} \qquad (30.24)$$

Como alternativa, la velocidad ha sido expresada en términos de la concentración del producto, es decir:

$$\text{velocidad} = \left(\frac{d[\text{P}]}{dt}\right) = k[A]_0 e^{-kt} \qquad (30.25)$$

[7] J. Ruzicka y E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, **1978**, *99*, 37; J. Ruzicka y E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, **1979**, *106*, 207.

Las ecuaciones 30.24 y 30.25 muestran la dependencia de la velocidad sobre k, t y, aun más importante, sobre $[A]_0$, la concentración inicial del analito. A cualquier tiempo fijo t, el factor ke^{-kt} es una constante y la velocidad es directamente proporcional a la concentración inicial del analito. El ejemplo 30.5 muestra el uso del método diferencial para calcular la concentración inicial del analito.

EJEMPLO 30.5

La constante de velocidad para una reacción de seudoprimer orden es $0.156\ s^{-1}$. Encuentre la concentración inicial del reactivo si su velocidad de desaparición, después de 10.00 s de haber iniciado la reacción, es $2.79 \times 10^{-4}\ M\ s^{-1}$.

Solución

La constante de proporcionalidad ke^{-kt} es

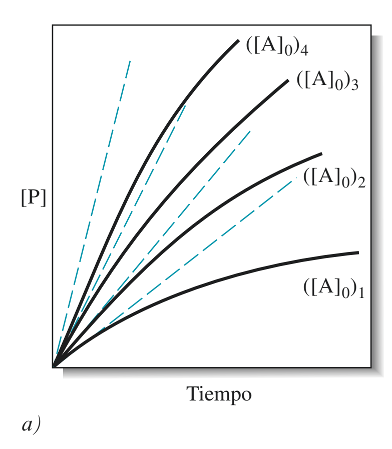
$$ke^{-kt} = (0.156\ s^{-1})e^{-(0.156\ s-1)(10.00\ s)} = 3.28 \times 10^{-2}\ s^{-1}$$

Reordenando la ecuación 30.24 y sustituyendo los valores numéricos, tenemos

$$[A]_0 = \text{velocidad}/ke^{-kt}$$
$$= (2.79 \times 10^{-4}\ M\ s^{-1})/(3.28 \times 10^{-2}\ s^{-1})$$
$$= 8.51 \times 10^{-3}\ M$$

La elección del tiempo al cual la velocidad de la reacción será medida se basa frecuentemente sobre factores como la conveniencia, la existencia de reacciones colaterales interferentes y la precisión inherente de realizar las mediciones en un tiempo específico. Suele ser útil realizar las mediciones alrededor de $t = 0$ porque esta porción de la curva exponencial es casi lineal (por ejemplo, observe las partes iniciales de las curvas de la figura 30.1) y podemos estimar la pendiente a partir de la tangente a la curva. Además, si la reacción es de seudoprimer orden, se consume una cantidad tan pequeña de exceso de reactivo que no hay error para los cambios en k que resultan de los cambios en la concentración del reactivo. Finalmente, el *error relativo* en la determinación de la pendiente es mínimo al inicio de la reacción porque la pendiente es máxima en esta región.

La **figura 30.4** ilustra cómo se utiliza el método diferencial para determinar la concentración de un analito $[A]_0$ a partir de las mediciones de velocidades experimentales para la reacción mostrada como la ecuación 30.1. Las curvas sólidas en la figura 30.4*a* son gráficas de la concentración del producto medida experimentalmente como función del tiempo de reacción para cuatro disoluciones estándar de A. Estas curvas se utilizan para preparar la gráfica



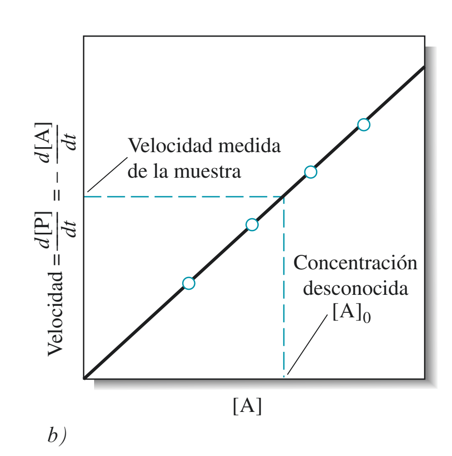


Figura 30.4 Gráfica de los datos para la determinación de A por el método diferencial. *a)* Las líneas continuas son las gráficas experimentales de la concentración del producto como una función del tiempo para cuatro concentraciones de A. Las líneas punteadas son tangentes a la curva cuando $t \rightarrow 0$. *b)* Gráfica de las pendientes obtenidas a partir de las tangentes en el inciso *a)* como función de la concentración del analito.

de calibración mostrada en la figura 30.4*b*. Para obtener las velocidades, las tangentes se dibujan para cada una de las curvas en 30.4*b* a un tiempo cercano a cero (líneas punteadas). Las pendientes de las tangentes son entonces graficadas como una función de [A], dando como resultado la línea recta mostrada en 30.4*b*. Las muestras son tratadas de la misma forma y las concentraciones del analito se determinan a partir de la curva de calibración.

No es necesario registrar la velocidad completa de la curva, como se hizo en la figura 30.4*a*, puesto que solo una pequeña porción de la gráfica es utilizada para medir la pendiente. Mientras se obtengan suficientes datos para determinar de manera precisa la pendiente inicial, se ahorra tiempo y se simplifica el procedimiento completo. Procedimientos más complejos para el manejo de los datos y para el análisis numérico de los mismos hacen posible mediciones de alta precisión de la velocidad también a tiempos posteriores. En ciertas circunstancias, este tipo de mediciones son más exactas y precisas que aquellas realizadas alrededor de $t = 0$.

Métodos integrales

En contraste con el método diferencial, los **métodos integrales** aprovechan las formas integradas de la ecuación de la velocidad, como aquellas mostrados por las ecuaciones 30.6, 30.7 y 30.9.

Métodos gráficos. La ecuación 30.6 puede ser reordenada para dar

$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0 \tag{30.26}$$

Una gráfica del logaritmo natural de las concentraciones de A (o de P) medidas experimentalmente como función del tiempo deben dar como resultado una línea recta con una pendiente $-k$ y una ordenada al origen en y de $\ln[A]_0$. El uso de este procedimiento para la determinación de nitrometano se presenta en el ejemplo 30.6.

EJEMPLO 30.6

Los datos contenidos en las primeras dos columnas de la tabla 30.2, fueron registrados para la descomposición de seudoprimer orden del nitrometano en presencia de un exceso de base. Encuentre la concentración inicial de nitrometano y la constante de velocidad de seudoprimer orden para la reacción.

Solución

Los valores computados para los logaritmos naturales de las concentraciones de nitrometano se muestran en la tercera columna de la **tabla 30.2**. Los datos se graficaron en la **figura 30.5**. Un análisis por mínimos cuadrados de los datos (sección 8D.2) conduce a una intersección b de

$$b = \ln[CH_3NO_2]_0 = -5.129$$

la cual después de aplicar la función exponencial resulta en

$$[CH_3NO_2]_0 = 5.92\ \ 10^{-3}\ M$$

El análisis por mínimos cuadrados también proporciona la pendiente m de la línea, la cual es este caso es

$$m = -1.62 = -k$$

y, por lo tanto,

$$k = 1.62\ s^{-1}$$

TABLA 30.2

Datos para la descomposición del nitrometano

Tiempo, s	$[CH_3NO_2]$, M	$\ln[CH_3NO_2]$
0.25	3.86×10^{-3}	-5.557
0.50	2.59×10^{-3}	-5.956
0.75	1.84×10^{-3}	-6.298
1.00	1.21×10^{-3}	-6.717
1.25	0.742×10^{-3}	-7.206

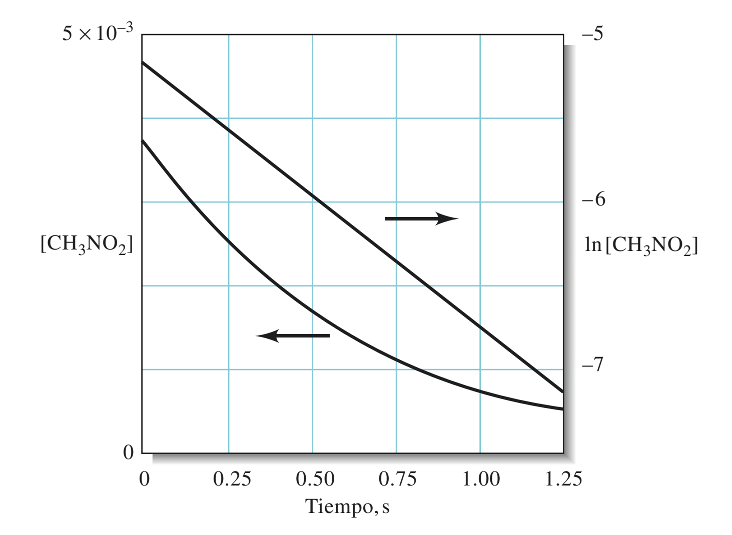


Figura 30.5 Gráfica de la concentración de nitrometano y del logaritmo natural de la concentración de nitrometano como función del tiempo. Los datos provienen del ejemplo 30.6.

Métodos de tiempo fijo. Los métodos de tiempo fijo están basados sobre la ecuación 30.7 o 30.9. La primera puede ser reordenada a

$$[A]_0 = \frac{[A]_t}{e^{-kt}} \tag{30.27}$$

La manera más sencilla de utilizar esta relación es efectuar un experimento de calibración con una disolución estándar que tenga una concentración conocida $[A]_0$. Después de medir de manera cuidadosa una reacción en el tiempo t, se determina $[A]_t$ y se utiliza para evaluar la constante e^{-kt} mediante la ecuación 30.27. Las incógnitas son analizadas al medir $[A]_t$ después de exactamente el mismo tiempo de reacción y se emplea el valor calculado para e^{-kt} para computar las concentraciones del analito.

La ecuación 30.27 puede ser modificada para la situación en la cual [P] es medida experimentalmente, en lugar de [A]. La ecuación 30.9 puede reordenarse para resolver para $[A]_0$, es decir,

$$[A]_0 = \frac{[P]_t}{1 - e^{-kt}} \tag{30.28}$$

Un mejor enfoque es medir [A] o [P] a dos tiempos t_1 y t_2. Por ejemplo, si la concentración del producto es determinada, podemos escribir

$$[P]_{t1} = [A]_0(1 - e^{-kt1})$$
$$[P]_{t2} = [A]_0(1 - e^{-kt2})$$

Al sustraer la primera ecuación de la segunda y reordenar términos, obtenemos

$$[A]_0 = \frac{[P]_{t_2} - [P]_{t_1}}{e^{-kt_1} - e^{-kt_2}} = C([P]_{t_2} - [P]_{t_1}) \tag{30.29}$$

El recíproco del denominador es constante para t_1 y t_2 constantes y se les asigna el símbolo C.

El uso de la ecuación 30.29 tiene la ventaja fundamental común a todos los métodos cinéticos de que la determinación absoluta de la concentración o de una variable

proporcional a la concentración no es necesaria. Es la diferencia entre las dos concentraciones la que es proporcional a la concentración inicial del analito.

Una de las principales ventajas de los métodos cinéticos es su invulnerabilidad a los errores que resultan de la deriva de largo plazo del sistema de medición.

Un ejemplo importante de un método no catalizado es el método de tiempo fijo para la determinación del ion tiocianato basado sobre las mediciones espectrofotométricas del complejo rojo tiocianatohierro(III). La reacción en esta aplicación es

$$Fe^{3+} + SCN^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Fe(SCN)^{2+}$$

En condiciones en las cuales el Fe^{3+} se encuentra en exceso, la reacción es de seudoprimer orden con respecto al SCN^-. Las curvas en la **figura 30.6*a*** muestran el aumento en la absorbancia debido a la aparición del $Fe(SCN)^{2+}$ contra el tiempo que sigue al rápido mezclado de Fe^{3+} 0.100 M con varias concentraciones de SCN^- a pH 2. Puesto que la concentración de $Fe(SCN)^{2+}$ está relacionada con la absorbancia, mediante la ley de Beer, los datos experimentales pueden ser utilizados directamente sin convertirlos a concentración. Por lo tanto, el cambio en la absorbancia, ΔA, entre los tiempos t_1 y t_2 es computado y graficado contra $[SCN^-]_0$ como en la **figura 30.6*b***. Entonces, las concentraciones de las muestras desconocidas se determinan al evaluar ΔA en las mismas condiciones experimentales y encontrando la concentración del ion tiocianato a partir de la curva de calibración o mediante la ecuación de mínimos cuadrados.

Los métodos de tiempo fijo son más útiles porque la cantidad medida es directamente proporcional a la concentración del analito y porque las mediciones pueden realizarse en cualquier tiempo durante el progreso de las reacciones de primer orden. Cuando los métodos instrumentales se utilizan para monitorizar mediante procedimientos de tiempos fijos las reacciones, la precisión de los resultados se aproxima a la precisión del instrumento utilizado.

Métodos de ajuste de curvas. Con ordenadores conectados a los instrumentos, el ajuste de un modelo matemático a la concentración o a la señal contra la curva de tiempo es directo. Las técnicas de ajuste de curvas calculan valores de los parámetros del modelo, incluyendo la concentración inicial del analito, que “mejor se ajuste” a los datos. El más complejo de estos métodos utiliza los parámetros del modelo para estimar el valor de la respuesta del equilibrio químico o estado estacionario. Estos métodos pueden proporcionar una compensación del error porque la posición del equilibrio químico es menos sensible a las variables experimentales, como la temperatura, el pH y las concentraciones de los

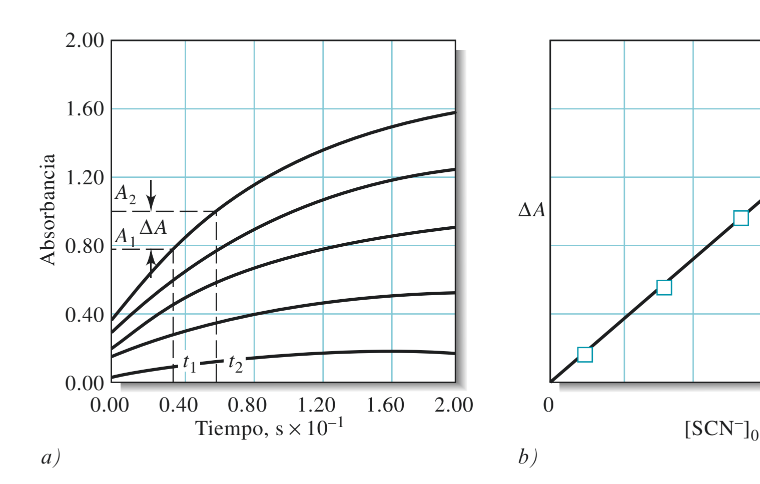


Figura 30.6 *a)* Absorbancia debida a la formación del complejo $Fe(SCN)^{2+}$ como función del tiempo para cinco concentraciones de SCN^-. *b)* Gráfica de la diferencia en absorbancia ΔA en los tiempos t_2 y t_1 como función de la concentración de SCN^-.

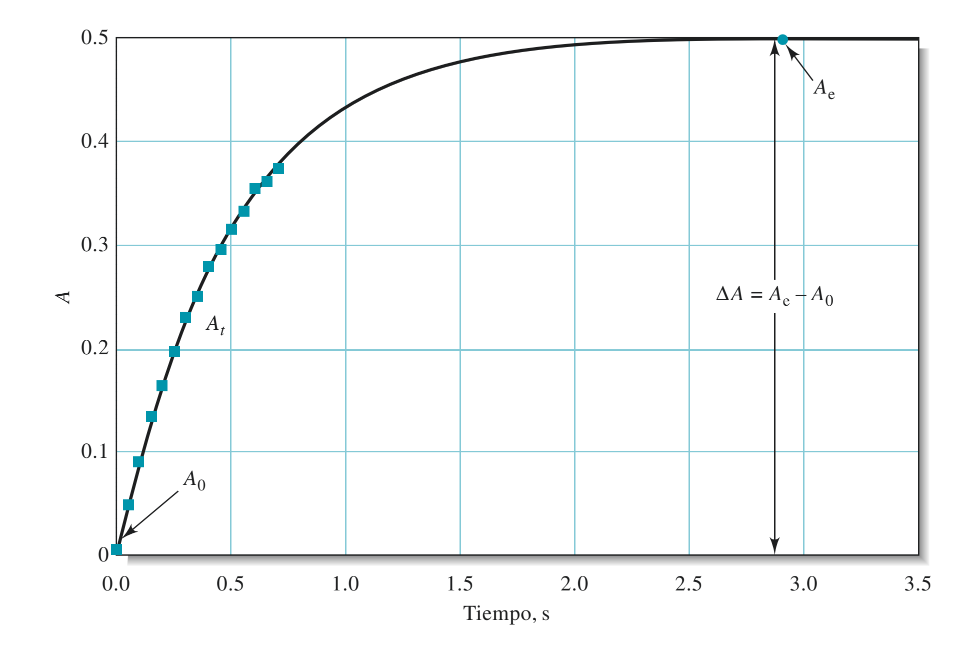


Figura 30.7 El enfoque predictivo en los métodos cinéticos. Un modelo matemático, mostrado en cuadrados, se utiliza para ajustar la respuesta, mostrada como la línea continua, durante el régimen cinético de una reacción. El modelo es entonces utilizado para predecir el valor del equilibrio químico de la señal, A_e, la cual está relacionada con la concentración del analito. En este ejemplo, la absorbancia se grafica contra el tiempo, y los datos de los tiempos iniciales, utilizados para predecir el valor en el equilibrio químico, A_e, se muestran como círculos. Reimpreso (adaptado) con autorización de G. L. Mieling y H. L. Pardue, *Anal. Chem.*, 1978, *50*, 1611, DOI: 10.1021/ac50034a011. Copyright 1978 American Chemical Society.

reactivos. La **figura 30.7** ilustra el uso de este enfoque para predecir la absorbancia en el equilibrio químico a partir de los datos obtenidos durante el régimen cinético de la curva de respuesta. La absorbancia en el equilibrio químico se relaciona entonces de la manera normal con la concentración del analito.

La computadora permite el desarrollo de muchas técnicas innovadoras para los métodos cinéticos. Algunos métodos recientes de compensación de error no requieren conocimiento previo del orden de la reacción para el sistema empleado; en cambio, utilizan un modelo generalizado. Otros métodos calculan los parámetros del modelo conforme los datos son recolectados, en lugar de emplear métodos de procesamiento por lotes.

Resumen de hoja de cálculo En el ejercicio final del capítulo 13 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, se explora el método de velocidad inicial para determinar la concentración de un analito. Las velocidades iniciales son determinadas a partir de un análisis lineal por mínimos cuadrados y se utilizan para establecer una curva y una ecuación de calibración. Se determina la concentración de una incógnita.

30C APLICACIONES DE LOS MÉTODOS CINÉTICOS

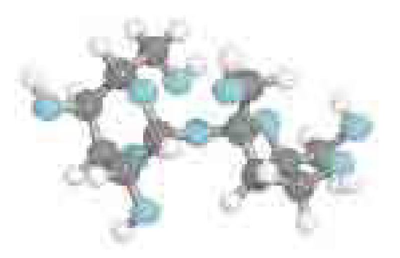
Las reacciones utilizadas en los métodos cinéticos se dividen en dos categorías: las **catalizadas** y las **no catalizadas**. Como mencionamos anteriormente, las reacciones catalizadas son las más utilizadas debido a su sensibilidad y selectividad superiores. Sin embargo, el uso de las reacciones no catalizadas representa una ventaja cuando se requieren métodos automatizados y de alta velocidad, o bien, cuando la sensibilidad del método de detección es alta.[8]

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

[8]Para revisiones acerca de las aplicaciones de los métodos cinéticos, véase H. O. Mottola, *Kinetic Aspects of Analytical Chemistry*, Nueva York: Wiley, 1988, pp. 88–121.; D. Pérez-Bendito y M. Silva, *Kinetic Methods in Analytical Chemistry*, Nueva York: Halsted Press-Wiley, 1988, pp. 31–189.

30C.1 Métodos catalíticos

Los métodos catalíticos han sido utilizados para determinar tanto los compuestos inorgánicos como los orgánicos.



Modelo molecular de la sacarosa. La sacarosa es un disacárido, que consiste en dos monosacáridos unidos. Una de las unidades en la sacarosa es un anillo de glucosa (miembro de 6 carbonos) y el otro es una fructosa (miembro de 5 carbonos). La sacarosa es el azúcar común de mesa.

Determinación de especies químicas inorgánicas

Varios cationes y aniones catalizan a las reacciones indicadoras, es decir, reacciones con velocidades que pueden medirse mediante métodos instrumentales, como la espectrometría de absorción, espectrometría de fluorescencia o electroquímica. Las condiciones son entonces empleadas de tal manera que la velocidad es proporcional a la concentración del catalizador y, a partir de los datos de velocidad, se determina la concentración del catalizador. Este tipo de métodos catalíticos a menudo permiten una detección extremadamente sensible de la concentración del catalizador. La aplicación de métodos cinéticos basados sobre la catálisis por analitos inorgánicos es muy pertinente. Por ejemplo, los textos científicos en el área enlistan más de 40 cationes y 15 aniones que han sido determinados mediante una gran variedad de reacciones indicadoras.[9] La **tabla 30.3** proporciona los métodos catalíticos para especies químicas orgánicas junto con las reacciones indicadoras utilizadas, método de detección y límite de detección.

Determinación de especies químicas orgánicas

Las enzimas se utilizan para el análisis orgánico como catalizadores en las aplicaciones más importantes de las reacciones catalizadas. Estos métodos han sido utilizados para la determinación de enzimas y sustratos, y sirven como base para muchas de las pruebas de análisis rutinarias y automatizadas realizadas por los miles de laboratorios clínicos en todo el mundo.

Varios sustratos de enzimas han sido determinados con reacciones catalizadas por enzimas. La **tabla 30.4** enlista algunos de los sustratos que son determinados en varias aplicaciones. Una aplicación importante es para determinar la cantidad de urea en la sangre y es llamada prueba de nitrógeno ureico en sangre (BUN, por sus siglas en inglés). En el artículo 30.3 se describe este método de determinación.



Modelo molecular del ácido úrico. El ácido úrico es esencial para el proceso digestivo. Sin embargo, si el cuerpo produce demasiado ácido úrico o si no excreta lo suficiente, los altos niveles de esta sustancia pueden conducir a la formación de cristales de ácido úrico concentrado en las articulaciones y tendones. Estos cristales provocan inflamación, presión y dolor agudo asociados con la artritis causada por gota o, simplemente, gota.

TABLA 30.3

Métodos catalíticos para especies químicas inorgánicas

Analito	Reacción indicadora	Método de detección	Límite de detección, ng/mL
Cobalto	Catecol + H O	Espectrofotometría	3
Cobre	Hidroquinona + H_2O_2	Espectrofotometría	0.2
Hierro	$H_2O_2 + I^-$	Potenciometría	50
Mercurio	$Fe(CN)_6^{4-} + C_6H_5NO$	Espectrofotometría	60
Molibdeno	$H_2O_2 + I^-$	Espectrofotometría	10
Bromuro	Descomposición del BrO_3^-	Espectrofotometría	3
Cloruro	$Fe^{2+} + ClO_3^-$	Espectrofotometría	100
Cianuro	Reducción del *o*-dinitrobenceno	Espectrofotometría	100
Yoduro	Ce(IV) + As(III)	Potenciometría	0.2
Oxalato	Rodamina B + $Cr_2O_7^{2-}$	Espectrofotometría	20

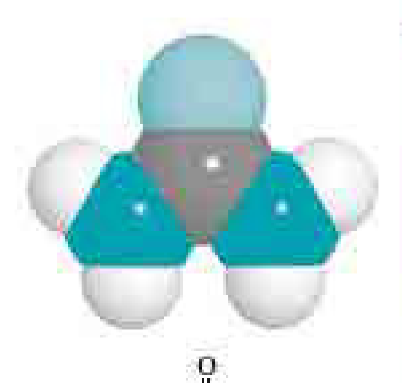
[9] M. Kopanica y V. Stara, en *Comprehensive Analytical Chemistry*, G. Svehla, ed., vol. 18, pp. 11–227, Nueva York: Elsevier, 1983.

TABLA 30.4
Algunos sustratos importantes[10]

Sustrato	Enzima	Aplicación
Etanol	Alcohol deshidrogenasa	Aplicación de la ley, alcoholismo
Galactosa	Galactosa oxidasa	Diagnóstico de galactosemia
Glucosa	Glucosa oxidasa	Diagnóstico de la diabetes
Lactosa	Lactasa	Productos alimenticios
Maltosa	α-Glucosidasa	Productos alimenticios
Penicilina	Penicilinasa	Preparaciones farmacéuticas
Fenol	Tirosinasa	Agua y aguas residuales
Sacarosa	Invertasa	Productos alimenticios
Urea	Ureasa	Diagnóstico de enfermedades del hígado y de los riñones
Ácido úrico	Uricasa	Diagnóstico de gota, leucemia y linfoma



Determinación enzimática de urea



$$H_2N-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2$$

Modelo molecular de la urea. La urea es la diamida del ácido carbónico. Es excretada por los animales como un producto de desecho del metabolismo de proteínas.

La determinación de urea en la sangre y en la orina es realizada frecuentemente al medir la velocidad de la hidrólisis de la urea en presencia de la enzima ureasa. La ecuación para la reacción es

$$CO(NH_2)_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{ureasa}} NH_4^{+} + HCO_3^{-}$$

Como se sugiere en el ejemplo 30.4, la urea puede determinarse al medir la velocidad inicial de formación de los productos de esta reacción. La alta selectividad de la enzima permite el uso de métodos de detección no selectivos, como la conductividad eléctrica, para mediciones de la velocidad inicial. Hay instrumentos comerciales que operan de acuerdo con este principio. La muestra se mezcla con una pequeña cantidad de la enzima en una disolución amortiguadora contenida dentro de una celda de conductividad. La velocidad máxima del aumento de la conductividad es medida entre los 10 s de mezclado y se determina la concentración de la urea a partir de la curva de calibración que consiste en una velocidad inicial como función de la concentración de la urea. La precisión del instrumento está en el orden del 2 al 5% para las concentraciones en el intervalo fisiológico de 2 a 10 mM.

Otro método para seguir la velocidad de la hidrólisis de la urea está basado sobre un electrodo específico para iones amonio (sección 21D). Con este método, la producción de NH_4^{+} es monitorizada potenciométricamente y es utilizada para obtener la velocidad de la reacción. En otro enfoque, la ureasa puede ser inmovilizada sobre la superficie de un electrodo de pH y se monitoriza la velocidad de cambio del pH. Varias enzimas han sido inmovilizadas sobre superficies como geles, membranas, paredes de tuberías, perlas de vidrio, polímeros y películas delgadas. Las **enzimas inmovilizadas** a menudo muestran una mayor estabilidad en comparación con sus análogas solubles. Además, pueden ser reutilizadas para cientos o miles de análisis.

Las enzimas pueden ser inmovilizadas al atraparlas en un gel, por adsorción en un soporte sólido o mediante un enlace covalente con un sólido.

Algunas especies químicas inorgánicas también puede determinarse mediante reacciones catalizadas por enzimas, incluso el amoniaco, peróxido de hidrógeno, dióxido de carbono e hidroxilamina, así como iones nitrato, iones fosfato y iones pirofosfato.

[10]Para mayor información, véase G. G. Guilbault, *Analytical Uses of Immobilized Enzymes*, Nueva York: Dekker, 1984; P. W. Carr y L. D. Bowers, *Immobilized Enzymes in Analytical and Clinical Chemistry*, Nueva York: Wiley, 1980.

Los métodos cinéticos han sido descritos para la determinación cuantitativa de varios cientos de enzimas. Algunas de las enzimas que son importantes en el diagnóstico de las enfermedades del hígado son la glutámico-oxaloacético transaminasa (GOT), la glutámico-pirúvico transaminasa (GPT) y la lactato deshidrogenasa (LDH). Los niveles elevados de GOT, GPT y LDH pueden ocurrir después de ataques al corazón. Estas enzimas y la creatina fosfocinasa son a menudo un diagnóstico para infartos al miocardio. Otras enzimas de interés en el diagnóstico incluyen a las hidrolasas, como la amilasa, lipasa y fosfatasa alcalina, fosfohexosa isomerasa y aldolasa.

❮ Los métodos cinéticos son necesarios en la determinación de actividades enzimáticas, puesto que la enzima es un catalizador y afecta solo a la velocidad de la reacción.

Además, alrededor de una docena de cationes inorgánicos y aniones inorgánicos se sabe que disminuye la velocidad de ciertas reacciones indicadoras catalizadas por enzimas. Estos **inhibidores** pueden, por lo tanto, ser determinados a partir de la disminución en la velocidad que causa su presencia.

Los **activadores enzimáticos** son sustancias químicas, a menudo iones inorgánicos, que son requeridas por ciertas enzimas para volverse activas como catalizadores. Los activadores pueden determinarse por medio de su efecto sobre las velocidades de las reacciones catalizadas por enzimas. Por ejemplo, se ha reportado que el magnesio, a concentraciones tan bajas como 10 ppb puede determinarse en el plasma sanguíneo basado sobre la activación de la enzima isicítrico deshidrogenasa mediante el ion magnesio.

❮ Las enzimas pueden ser utilizadas para la determinación de activadores e inhibidores. Los activadores aumentan la velocidad de la reacción, mientras que los inhibidores la disminuyen.

30C.2 Reacciones no catalizadas

Como mencionamos anteriormente, los métodos cinéticos basados sobre reacciones no catalizadas no son, ni de cerca, tan ampliamente utilizados como las reacciones catalizadas. Hemos descrito dos de estos métodos anteriormente (páginas 841 y 842).

Generalmente, las reacciones no catalizadas son útiles cuando se usan reactivos selectivos con métodos sensibles de detección. Por ejemplo, la selectividad de los agentes formadores de complejos puede ser controlada al ajustar el pH del medio en la determinación de iones metálicos, como discutimos en la sección 17D.8. La sensibilidad puede alcanzarse por el uso de la detección espectrofotométrica para monitorizar a los reactivos que forman complejos con absortividades molares altas. La determinación de Cu^{2+} presentada en el problema 30.13 es un ejemplo. Una alternativa altamente sensible es la de seleccionar complejos fluorescentes, de tal manera que la velocidad del cambio de la fluorescencia es utilizada como medida de la concentración del analito (véase el problema 30.14).

La precisión de los métodos cinéticos no catalíticos y de los catalíticos depende de las condiciones experimentales, como el pH, la fuerza iónica y la temperatura. Con un control cuidadoso de estas variables se obtienen desviaciones estándar relativas típicas de entre el 1 y 10%. La automatización de los métodos cinéticos y la computarización del análisis de datos pueden mejorar la precisión relativa al 1% o menos.

30C.3 Determinación cinética de los componentes en las mezclas

Una aplicación importante de los métodos cinéticos es en la determinación de especies químicas estrechamente relacionadas contenidas en mezclas, como los cationes de alcalinotérreos o en compuestos orgánicos con los mismos grupos funcionales. Por ejemplo, suponga que dos especies químicas A y B reaccionan con un exceso de un reactivo común para formar productos en condiciones de seudoprimer orden:

$$A + R \xrightarrow{k_A} P$$

$$B + R \xrightarrow{k_B} P'$$

Generalmente k_A y k_B difieren entre sí. Por lo tanto, si $k_A > k_B$, A se consume antes que B. Es posible mostrar que, si la relación k_A/k_B es mayor que alrededor de 500, el consumo de A se completa a aproximadamente el 99% antes de que se consuma el 1% de B. Por lo tanto, una determinación diferencial de A sin interferencia significativa de B es posible siempre y cuando la velocidad sea medida poco tiempo después de efectuar la mezcla.

Cuando la relación de las dos constantes de velocidad es baja, la determinación de ambas especies químicas aún es posible mediante métodos más complejos de tratamiento de datos. Varios de estos métodos utilizan técnicas de calibración quimiométricas multivariadas similares a aquellas descritas en el artículo 8.3. Los detalles de los **métodos cinéticos de múltiples componentes** se encuentran más allá del alcance de este texto.[11]



Utilice un navegador web para encontrar a fabricantes de instrumentos que produzcan analizadores basados sobre reacciones enzimáticas. Encuentre una compañía que fabrique un analizador espectrofotométrico y otra que produzca un analizador electroquímico. Compare las características de los dos instrumentos, incluyendo exactitud, precisión, intervalo dinámico y costo.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

30.1 Defina los siguientes términos de la manera como son utilizados en los métodos cinéticos de análisis.
- **a)* orden de una reacción
- *b)* seudoprimer orden
- **c)* enzima
- *d)* sustrato
- **e)* constante de Michaelis
- *f)* método diferencial
- **g)* método integral
- *h)* reacción indicadora

30.2 El análisis mediante métodos cinéticos de una mezcla de múltiples componentes es en ocasiones llamada “separación cinética”. Explique el significado de este término.

***30.3** Enliste tres ventajas de los métodos cinéticos. ¿Puede pensar en dos posibles limitantes de los métodos cinéticos comparados con los métodos de equilibrio químico?

30.4 Explique por qué se utilizan en varios métodos cinéticos las condiciones de seudoprimer orden.

***30.5** Derive una expresión para la vida media del reactivo en un proceso de primer orden en términos de la constante de velocidad k.

30.6 Encuentre el tiempo de vida natural en segundos para las reacciones de primer orden correspondientes a
- **a)* $k = 0.497\ s^{-1}$.
- *b)* $k = 6.62\ h^{-1}$.
- **c)* $[A]_0 = 3.16$ M y $[A]_t = 0.496$M a $t = 3876$ s.
- *d)* [P] 50.176 M y $[P]_t = 0.0423$ M a $t = 9.54$ s (suponga que se forma 1 mol de producto por cada mol de analito que reaccionó).
- **e)* vida media, $t_{1/2}$, = 26.5 años.
- *f)* $t_{1/2} = 0.583$ s.

30.7 Encuentre la constante de velocidad de primer orden para una reacción que se ha completado al 75% en
- **a)* 0.0100 s. **c)* 1.00 s. **e)* 26.8 μs.
- *b)* 0.100 s. *d)* 5280 s. *f)* 8.86 ns.

30.8 Encuentre el número de vidas medias requeridas para alcanzar los siguientes niveles de terminación:
- **a)* 10%. **c)* 90%. **e)* 99.9%.
- *b)* 50%. *d)* 99%. *f)* 99.99%.

30.9 Calcule el número de tiempos de vida τ necesarios para alcanzar los niveles de terminación enlistados en el problema 30.8.

30.10 Encuentre el error relativo asociado con la presunción de que k' es invariante durante el curso de una reacción de seudoprimer orden en las siguientes condiciones:

	Grado de la reacción, %	Exceso de reactivo
**a)*	1	5×
b)	1	10×
**c)*	1	50×
d)	1	100×
**e)*	5	5×
f)	5	10×
**g)*	5	100×
h)	63.2	5×
**i)*	63.2	10×
j)	63.2	50×
**k)*	63.2	100×

[11] Para algunas aplicaciones de los métodos cinéticos a las mezclas de múltiples componentes, véase, H. O. Mottola, *Kinetic Aspects of Analytical Chemistry*, Nueva York: Wiley, 1988, pp. 122–148; D. Pérez-Bendito y M. Silva, *Kinetic Methods in Analytical Chemistry*, Nueva York: Halsted Press-Wiley, 1988, pp. 172–189.

30.11 Muestre que, para una reacción enzimática que obedece a la ecuación 30.19, la concentración del sustrato para la cual la velocidad iguala a $v_{máx}/2$ es igual a K_m.

***30.12** La ecuación 30.19 puede ser reordenada para producir la ecuación

$$\frac{1}{d[P]/dt} = \frac{K_m}{v_{máx}[S]} + \frac{1}{v_{máx}}$$

donde $v_{máx} = k_2[E]_0$, la velocidad máxima cuando [S] es alta.

a) Sugiera una forma para utilizar esta ecuación en la construcción de una curva de calibración (de trabajo) para la determinación enzimática del sustrato.

b) Describa cómo la curva de trabajo resultante puede ser utilizada para encontrar K_m y $v_{máx}$.

***30.13** El cobre(II) forma un complejo a 1:1 con el agente inorgánico R en medio ácido. La formación del complejo puede ser monitorizada mediante espectrofotometría a 480 nm. Utilice los siguientes datos recolectados en condiciones de seudoprimer orden para construir una curva de calibración de la velocidad contra la concentración de R. Encuentre la concentración de cobre(II) en una muestra desconocida cuya velocidad bajo las mismas condiciones fue 6.2×10^{-3} A s^{-1}. Encuentre también la desviación estándar de la concentración.

$c_{Cu^{2+}}$, ppm	Velocidad, A s^{-1}
3.0	$3.6\ 10^{-3}$
5.0	$5.4\ 10^{-3}$
7.0	$7.9\ 10^{-3}$
9.0	$1.03\ 10^{-2}$

30.14 El aluminio forma un complejo 1:1 con el 2-hidroxi-1-naftaldehído *p*-metoxibenzoilhidraxonal que presenta emisión de fluorescencia a 475 nm. En condiciones de seudoprimer orden, una gráfica de la velocidad inicial de la reacción (unidades de emisión por segundo) contra la concentración de aluminio (en μM) da como resultado una línea recta descrita por la ecuación

$$\text{velocidad} = 1.74c_{Al} - 0.225$$

Encuentre la concentración de aluminio en una disolución que presenta una velocidad de 0.76 unidades de emisión por segundo en las mismas condiciones experimentales.

***30.15** La enzima monoamina oxidasa cataliza la oxidación de aminas a aldehídos. Para la triptamina, la K_m para la enzima es de 4.0×10^{-4} M y $v_{máx} = k_2[E]_0 = 1.6 \times 10^{-3}$ μM/min a pH 8.0. Encuentre la concentración de una disolución de triptamina que reacciona a una velocidad de 0.18 μM/min en presencia de monoamina oxidasa bajo las condiciones anteriores. Suponga que la [triptamina] $\ll K_m$.

30.16 Los siguientes datos representan las concentraciones de producto contra el tiempo durante las etapas iniciales de reacciones de seudoprimer orden con diferentes concentraciones iniciales del analito $[A]_0$:

t, s	[P], M				
0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
10	0.00004	0.00018	0.00027	0.00037	0.00014
20	0.00007	0.00037	0.00055	0.00073	0.00029
50	0.00018	0.00091	0.00137	0.00183	0.00072
100	0.00036	0.00181	0.00272	0.00362	0.00144
$[A]_0$, M	0.01000	0.05000	0.07500	0.10000	desconocida

Para cada concentración del analito, encuentre la velocidad inicial promedio de la reacción para los cinco tiempos dados. Grafique la velocidad inicial contra la concentración del analito. Obtenga mediante mínimos cuadrados la pendiente y ordenada al origen y determine la concentración desconocida. *Sugerencia*: Una buena forma de calcular la velocidad inicial para una concentración dada del analito es encontrar $\Delta[P]/\Delta t$ para los intervalos de 0 a 10 s, de 10 a 20 s, de 20 a 50 s y de 50 a 100 s, y promediar los cuatro valores obtenidos. Alternativamente, puede utilizarse la pendiente de mínimos cuadrados de una gráfica de [P] contra *t* para el intervalo de 0 a 100 s.

30.17 Calcule el producto de las concentraciones contra el tiempo para una reacción de seudoprimer orden con $k' = 0.015$ s^{-1} y $[A]_0 = 0.005$ M. Utilice tiempos de 0.000, 0.001, 0.01, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0, 100.0, 200.0, 500.0 y 1000.0 s. A partir de los dos primeros valores de tiempo, encuentre la velocidad inicial "verdadera" de la reacción. Determine aproximadamente qué porcentaje de terminación de la reacción ocurre antes de que la velocidad inicial disminuya al *a)* 99% y *b)* al 95% de su valor verdadero.

30.18 **Desafío**: La hidrólisis de *N*-glutaril-L-fenilalanina-*p*-nitroanilida (GPNA, por sus siglas en inglés) por parte de la enzima α-quimotripsina (CT, por sus siglas en inglés) para formar *p*-nitroanilina y *N*-glutaril-L-fenilalanina sigue el mecanismo de Michaelis-Menten en sus etapas tempranas.

a) Muestre que la ecuación 30.19 puede ser modificada para dar la siguiente transformación:

$$\frac{1}{v_i} = \frac{K_m}{v_{máx}[S]_0} + \frac{1}{v_{máx}}$$

donde v_i es la velocidad inicial, $(d[P]/dt)_i$, $v_{máx}$ es $k_2[E]_0$ y $[S]_0$ es la concentración inicial de GPNA. La ecuación anterior es conocida como la ecuación de Lineweaver-Burke. Una gráfica de $1/v_i$ contra $1/[S]_0$ es llamada gráfica de Lineweaver-Burke.

b) Para una [CT] $= 4.0 \times 10^{-6}$ M, utilice los siguientes resultados y la gráfica de Lineweaver-Burke para determinar K_m, $v_{máx}$ y k_2.

$[GPNA]_0$, mM	v_i, μM s^{-1}
0.250	0.037
0.500	0.063
10.0	0.098
15.0	0.118

c) Muestre que la ecuación de Michaelis-Menten para la velocidad inicial puede ser transformada para dar la ecuación de Hanes-Woolf siguiente:

$$\frac{[S]}{v_i} = \frac{[S]_0}{v_{máx}} + \frac{K_m}{v_{máx}}$$

Utilice una gráfica de Hanes-Woolf de los datos en la parte *b)* para determinar K_m, $v_{máx}$ y k_2.

d) Demuestre que la ecuación de Michaelis-Menten para la velocidad inicial puede ser transformada para dar la ecuación de Eadie-Hofster

$$v_i = -\frac{K_m v_i}{[S]_0} + v_{máx}$$

Utilice una gráfica de Eadie-Hofster de los datos en la parte *b)* para determinar K_m, $v_{máx}$ y k_2.

e) Comente sobre cuál de las gráficas trazadas anteriormente debe ser más exacta para determinar K_m y $v_{máx}$ en las circunstancias dadas. Justifique su respuesta.

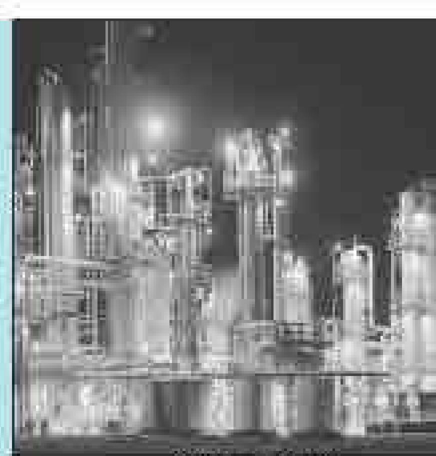
f) El sustrato GNPA será determinado en una muestra biológica utilizando los datos en la parte *b)* para construir una curva de calibración. Tres muestras fueron analizadas bajo las mismas condiciones que en la parte *b)* y dieron velocidades iniciales de 0.069, 0.102 y 0.049 μM s^{-1}. ¿Cuáles eran las concentraciones de GNPA en estas muestras? ¿Cuáles son las desviaciones estándar de las concentraciones?

Introducción a las separaciones analíticas

CAPÍTULO 31

Las separaciones son extremadamente importantes en la síntesis en la industria química, ciencias biomédicas y análisis químicos. En la fotografía se muestra una refinería de petróleo. El primer paso en el proceso de refinamiento es separar el petróleo en fracciones basado sobre el punto de ebullición en grandes torres de destilación. El petróleo se introduce en un alambique grande y posteriormente se calienta la muestra. Los materiales con el punto de ebullición más bajo se vaporizan primero. El vapor asciende por la alta columna, o torre, de destilación, donde se vuelve a condensar en un líquido más puro. Mediante la regulación de las temperaturas del alambique y de la columna, puede controlarse el intervalo de puntos de ebullición de la fracción condensada.

En los laboratorios, las separaciones analíticas ocurren a una escala mucho más pequeña que en la destilación a escala industrial mostrada en la fotografía. Los métodos de separación que se presentan en este capítulo incluyen la precipitación, destilación, extracción, intercambio iónico y varias técnicas cromatográficas.



Pocas técnicas de medición utilizadas para el análisis químico son específicas para una especie química. Debido a esto, para la mayoría de los análisis se debe pensar en cómo tratar a las especies químicas externas que atenúan la señal del analito o que producen una señal que es indistinguible de la señal del analito. Una sustancia que afecta una señal analítica, o fondo, se denomina interferencia o interferente.

Un interferente es una especie química que provoca un error sistemático en un análisis al incrementar o disminuir la señal analítica o el fondo.

Se pueden utilizar varios métodos para manejar las interferencias en los procedimientos analíticos, como se discute en la sección 8D.3. Las separaciones aíslan al analito de los componentes potencialmente interferentes. Además, técnicas como la modificación de la matriz, enmascaramiento, aforo y saturación se utilizan comúnmente para contrarrestar los efectos de los interferentes. Los métodos de estándares internos o de adición de estándares se pueden utilizar en ocasiones para compensar o reducir los efectos de una interferencia. En este capítulo se abordan los métodos de separación que son más poderosos y más utilizados para tratar con las interferencias.

Los principios básicos de una separación se muestran en la figura 31.1.[1] Como se muestra, las separaciones pueden ser completas o parciales. En el proceso de separación, el material es transportado mientras sus componentes se redistribuyen en el espacio. Se debe notar que la separación siempre requiere energía, debido a que el proceso inverso, *el mezclado* a volumen constante, es espontáneo y está acompañado por un aumento en la entropía. Las separaciones pueden ser *preparativas* o *analíticas*. Aquí se tratan más en profundidad las separaciones analíticas, aunque muchos de los mismos principios se utilizan en las separaciones preparativas.

[1]Véase J. C. Giddings, *Unified Separation Science*, Nueva York: Wiley, 1991, pp. 1-7.

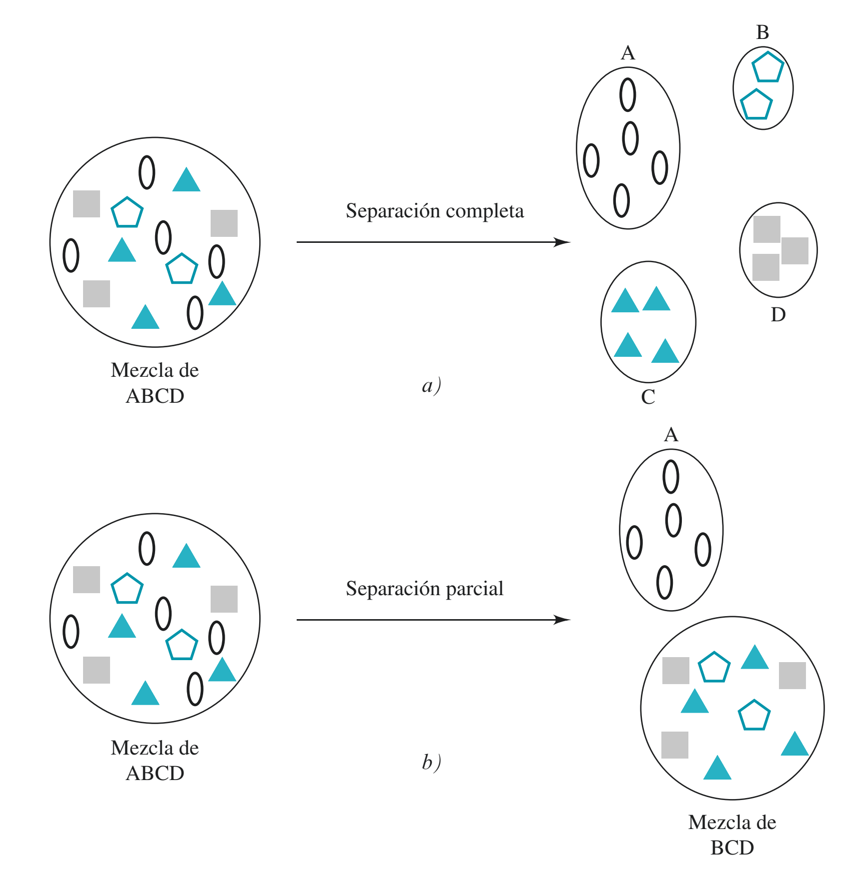


Figura 31.1 Principios de una separación. En *a)*, una mezcla de cuatro componentes se separa completamente de tal manera que cada uno de los componentes ocupa una región espacial distinta. En *b)* se muestra una separación parcial. En ésta, la especie química A se aísla del resto de la mezcla de B, C y D. El proceso inverso al proceso de separación mostrado es el mezclado a volumen constante.

Las metas de la separación analítica suelen ser eliminar o reducir las interferencias a fin de obtener información analítica cuantitativa a partir de mezclas complejas. Las separaciones también permiten la identificación de los componentes separados si se llevan a cabo las correlaciones apropiadas o si se utiliza una técnica de medición estructuralmente sensible, como la espectrometría de masas. Con técnicas como la cromatografía se obtiene información cuantitativa casi de manera simultánea a la separación. En otros procedimientos, la etapa de separación es distinta y muy independiente de la etapa de medición que le sigue.

La **tabla 31.1** enlista varios métodos de separación que se utilizan de manera común, entre los que se incluyen 1) la precipitación química o electrolítica, 2) la destilación, 3) la extracción con disolventes, 4) el intercambio iónico, 5) la cromatografía, 6) la electroforesis y 7) el fraccionamiento en campos de flujo. El primero de estos se discute en las secciones de la sección 31A a la 31D de este capítulo; se presenta una introducción a la cromatografía en la sección 31E. Los capítulos 32 y 33 tratan sobre las cromatografías de gases y líquida, respectivamente, mientras que el capítulo 34 aborda la electroforesis, el fraccionamiento en campos de flujo y otros métodos de separación.

31A SEPARACIÓN POR PRECIPITACIÓN

Las separaciones por precipitación requieren grandes diferencias de solubilidad entre el analito y los potenciales interferentes. La factibilidad teórica de este tipo de determinación se puede calcular efectuando los cálculos de disolubilidad como los que se muestran en la sección 11C. Desafortunadamente, varios otros factores pueden excluir el uso de la precipitación para conseguir una separación. Por ejemplo, los diferentes fenómenos de

TABLA 31.1

Métodos de separación

Método	Fundamento del método
1. Separación de fases mecánica	
a. Precipitación y filtración	Diferencia de solubilidad entre los compuestos formados
b. Destilación	Diferencia de volatilidad entre los compuestos
c. Extracción	Diferencia de solubilidad en dos líquidos inmiscibles
d. Intercambio iónico	Diferencia en interacción de los reactivos con una resina de intercambio iónico
2. Cromatografía	Diferencia en la velocidad de movimiento de un soluto a través de una fase estacionaria
3. Electroforesis	Diferencia en la velocidad de migración de especies químicas con carga eléctrica en un campo eléctrico
4. Fraccionamiento en campos de flujo	Diferencia en la interacción con un campo o gradiente aplicado de manera perpendicular a la dirección de transporte

coprecipitación descritos en la sección 12A.5 pueden provocar la contaminación excesiva de un precipitado, con un componente indeseado aun cuando el producto de solubilidad del contaminante no sea excedido. De igual manera, la velocidad de una precipitación que podría ser factible puede ser muy lenta para utilizarse en una separación. Finalmente, cuando los precipitados se forman como suspensiones coloidales, la coagulación puede ser difícil y lenta, en particular cuando se quiere conseguir el aislamiento de una pequeña cantidad de una fase sólida.

Muchos agentes precipitantes se han utilizado para separaciones inorgánicas cuantitativas. Algunas de las que suelen ser más útiles se describen en las siguientes secciones.

31A.1 Separaciones basadas sobre el control de la acidez

Hay enormes diferencias entre la solubilidad de hidróxidos, óxidos hídricos y ácidos de varios elementos. Más aún, la concentración de iones hidrógeno o hidróxido en una disolución puede variarse por un factor de 10^{15} o más y puede ser controlada fácilmente empleando disoluciones amortiguadoras. Como resultado, muchas separaciones basadas sobre el control del pH son posibles en teoría. En la práctica, estas separaciones se pueden agrupar en tres categorías: 1) aquellas llevadas a cabo en disoluciones de ácidos fuertes relativamente concentradas, 2) aquellas que se llevan a cabo en disoluciones amortiguadas a valores de pH intermedios y 3) aquellas que se hacen en disoluciones concentradas de hidróxido de sodio o de potasio. La **tabla 31.2** enlista las separaciones comunes que se pueden llevar a cabo por medio del control de la acidez.

TABLA 31.2

Separaciones basadas sobre el control de la acidez

Reactivo	Especies químicas que forman precipitados	Especies químicas que no se precipitan
HNO_3 concentrado caliente	Óxidos de W(VI), Ta(V), Nb(V), Si(IV), Sn(IV), Sb(V)	La mayoría de los demás iones metálicos
Disolución amortiguadora de NH_3/NH_4Cl	Fe(III), Cr(III), Al(III)	Álcalis y alcalinotérreos, Mn(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II)
Disolución amortiguadora de $HOAC/NH_4OAc$	Fe(III), Cr(III), Al(III)	Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(II), Mg(II), Sn(II), Zn(II)
$NaOH/Na_2O_2$	Fe(III), la mayoría de los iones +2, tierras raras	Zn(II), Al(III), Cr(VI), V(V), U(VI)

31A.2 Separaciones con sulfuros

Recuerde de la ecuación 11.42 que

$$[S^{2-}] = \frac{1.2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$$

A excepción de los metales alcalinos y de los metales alcalinotérreos, la mayoría de los cationes forman sulfuros poco solubles cuyas solubilidades difieren en gran medida unas de otras. Debido a que es relativamente fácil controlar la concentración del ion sulfuro de una disolución acuosa de H_2S ajustando el pH (véase la sección 11C.2), las separaciones basadas sobre la formación de sulfuros tienen un uso muy extendido. Los sulfuros pueden ser precipitados convenientemente de una disolución homogénea, con el anión generándose a partir de la hidrólisis de tioacetamida (véase la tabla 12.1).

El equilibrio iónico que influye en la solubilidad de los precipitados de sulfuro se consideró en la sección 11C.2. Sin embargo, estos tratamientos pueden no siempre producir conclusiones realistas sobre la factibilidad de las separaciones debido a la coprecipitación y a las bajas velocidades a las que se forman algunos sulfuros. Por estas razones, generalmente se debe confiar en resultados previos o en observaciones empíricas que indiquen si una separación dada tiene la posibilidad de ser exitosa.

La **tabla 31.3** muestra algunas separaciones comunes que se pueden llevar a cabo con sulfuro de hidrógeno mediante el control del pH.

31A.3 Separaciones con otros precipitantes inorgánicos

Ningunos otros iones inorgánicos suelen ser tan útiles para las separaciones como los iones hidróxido y sulfuro. Los iones fosfato, carbonato y oxalato se utilizan en ocasiones para precipitar cationes, pero no son selectivos. Debido a este inconveniente, por lo general se realizan separaciones antes de la precipitación.

Los iones cloruro y sulfato son útiles debido a su comportamiento altamente selectivo. El cloruro puede usarse para separar plata de la mayoría de otros metales, y el sulfato puede aislar un grupo de metales que incluyen plomo, bario y estroncio.

31A.4 Separaciones con precipitantes orgánicos

Varios reactivos orgánicos para el aislamiento de distintos iones inorgánicos se abordaron en la sección 12C.3. Algunos de estos precipitantes, como la dimetilglioxima, son útiles debido a su extraordinaria selectividad para formar precipitados con unos cuantos iones únicamente. Otros reactivos, como la 8-hidroxiquinolina, producen compuestos poco solubles con muchos cationes diferentes. La selectividad de este tipo de reactivo se debe al amplio intervalo de solubilidad entre sus productos de la reacción y también al hecho de que el reactivo precipitante generalmente es un anión que es la base conjugada de un ácido débil. Por lo tanto, se pueden llevar a cabo precipitaciones basadas sobre el control del pH de la misma manera en la que se hacen con el sulfuro de hidrógeno.

TABLA 31.3

Precipitación de sulfuros

Elementos	Condiciones de precipitación*	Condiciones para la no precipitación*
Hg(II), Cu(II), Ag(I)	1, 2, 3, 4	
As(V), As(III), Sb(V), Sb(III)	1, 2, 3	4
Bi(III), Cd(II), Pb(II), Sn(II)	2, 3, 4	1
Sn(IV)	2, 3	1, 4
Zn(II), Co(II), Ni(II)	3, 4	1, 2
Fe(II), Mn(II)	4	1, 2, 3

*1 = HCl 3 M; 2 = HCl 0.3 M; 3 = amortiguado a pH de 6 con acetato; 4 = amortiguado a pH de 9 con NH_3/$(NH_4)_2S$.

31A.5 Separación por precipitación de especies químicas presentes en cantidades traza

Un problema común que se presenta en el análisis de trazas es su aislamiento de las especies químicas de interés que pueden estar presentes en cantidades de unos cuantos microgramos de los componentes principales de la muestra. Aunque dicha separación suele basarse sobre una precipitación, las técnicas requeridas son diferentes de las que se utilizan cuando un analito está presente en grandes cantidades.

Varios problemas acompañan a la separación cuantitativa por precipitación de un elemento traza aun cuando las pérdidas por solubilidad no son importantes. La sobresaturación suele retrasar la formación del precipitado, y la coagulación de pequeñas cantidades de una sustancia dispersada coloidalmente por lo general es difícil. Además, es común perder una fracción apreciable del sólido durante la transferencia y filtración. Para minimizar estas dificultades, generalmente se añade una cantidad de algún otro ion que también forma un precipitado con el reactivo que se añade a la disolución. El precipitado que forma el ion añadido se denomina **colector** y acarrea fuera de la disolución a la especie química menor que se desea. Por ejemplo, al aislar el manganeso en su forma poco soluble, el dióxido de manganeso, por lo general se añade una pequeña cantidad de hierro(III) a la disolución del analito antes de introducir el amoniaco, que funciona como agente precipitante. El óxido de hierro(III) básico precipita hasta las trazas más pequeñas del dióxido de manganeso. Otros ejemplos incluyen el óxido de aluminio básico como recolector de cantidades traza de titanio y el sulfuro de cobre para recolectar trazas de zinc y de plomo. Muchos otros colectores son descritos por Sandell y Onishi.[2]

Un **colector** se utiliza para remover componentes traza de una disolución.

Un colector puede atraer a un componente traza como resultado de las similitudes en su solubilidad. Otros colectores funcionan por medio de coprecipitación en la cual el componente menor se adsorbe o se incorpora al precipitado del colector como resultado de la formación de cristales mixtos. Se debe asegurar que el colector no interfiera en el método seleccionado para determinar el componente traza.

31A.6 Separación por precipitación electrolítica

La precipitación electrolítica es un método muy útil para llevar a cabo separaciones. En este proceso, las especies químicas que se reducen con más facilidad, ya sea el componente deseado o indeseado de la muestra, se aísla como una fase separada. El método se vuelve particularmente efectivo cuando el potencial del electrodo de trabajo se controla a un nivel predeterminado (véase la sección 22B).

El cátodo de mercurio (página 593) tiene una amplia aplicación para la remoción de varios iones metálicos antes del análisis de la disolución residual. En general, los métales que se reducen más fácilmente que el zinc se depositan de modo conveniente en el mercurio, dejando iones como el del aluminio, berilio, metales alcalinotérreos y metales alcalinos en la disolución. El potencial requerido para disminuir la concentración de un ion metálico a cualquier nivel deseado se puede calcular a partir de datos voltamétricos. Los métodos de redisolución (véase la sección 23H) hacen uso de un paso de electrodepósito para la separación seguida de voltametría para completar el análisis.

31A.7 Precipitación de proteínas inducida con sales

Una forma común de separar las proteínas es mediante la adición de una alta concentración de sal. Este procedimiento se denomina ***salting out*** de proteínas. La solubilidad de las moléculas de la proteína depende de manera compleja del pH, temperatura, fuerza iónica, naturaleza de la proteína y concentración de sal utilizada. A bajas concentraciones de sales, la solubilidad generalmente se incrementa aumentando la concentración de

[2]E. B. Sandell y H. Onishi, *Colorimetric Determination of Traces of Metals,* 4a. ed., Nueva York: Interscience, 1978, pp. 709-721.

sales. Este **efecto de *salting in*** se explica por medio de la teoría de Debye-Hückel. Los contraiones de la sal rodean a la proteína, lo que trae como resultado la disminución de la atracción electrostática entre las moléculas de la proteína. Esta disminución, a su vez, lleva a un incremento en la solubilidad con un aumento en la fuerza iónica.

A altas concentraciones de sal, sin embargo, el efecto de repulsión de las cargas eléctricas iguales se reduce del mismo modo que las fuerzas que llevan a la solvatación de la proteína. Cuando estas fuerzas se reducen lo suficiente, la proteína se precipita y se observa un efecto de *salting out*. El sulfato de amonio es una sal económica que es ampliamente utilizada por su efectividad y alta solubilidad inherente.

A altas concentraciones, la solubilidad de una proteína, S, está dada por la siguiente ecuación empírica:

$$\log S = C - K\mu \tag{31.1}$$

donde C es una constante que es una función del pH, de la temperatura y de la proteína; K es la constante de *salting out* que es una función de la proteína y de la sal utilizada, y μ es la fuerza iónica.

Las proteínas suelen ser menos solubles en sus puntos isoeléctricos. Por lo tanto, se utiliza una combinación de altas concentraciones de sal y de control del pH para conseguir el *salting out*. Las mezclas de proteínas pueden ser separadas mediante un incremento secuencial de la fuerza iónica. Se debe tener cuidado con algunas proteínas debido a que el sulfato de amonio puede desnaturalizar a la proteína. Los disolventes alcohólicos se utilizan a veces en lugar de las sales. Estos disolventes reducen la constante dieléctrica y, en consecuencia, aminoran la solubilidad al disminuir las interacciones entre la proteína y el disolvente.

31B SEPARACIÓN DE ESPECIES QUÍMICAS POR DESTILACIÓN

La destilación es ampliamente utilizada para separar los analitos volátiles de los interferentes no volátiles. La destilación se basa sobre las diferencias en los puntos de ebullición de los materiales en una mezcla. Un ejemplo común es la separación de analitos de nitrógeno de muchas otras especies químicas convirtiendo el nitrógeno a amoniaco, el cual se destila posteriormente de la disolución básica. Otros ejemplos incluyen la separación de carbono como dióxido de carbono y de azufre como dióxido de azufre. La destilación es ampliamente utilizada en la química orgánica para separar componentes en mezclas con fines de purificación.

Hay muchos tipos de destilación. La **destilación al vacío** se usa para compuestos que tienen puntos de ebullición muy altos. Disminuir la presión a la presión de vapor del compuesto de interés provoca su ebullición y, por lo tanto, es más efectiva para compuestos con un alto punto de ebullición que aumentar la temperatura. La **destilación molecular** ocurre a muy baja presión (<0.01 torr), de tal manera que se utiliza la menor temperatura posible con daño mínimo al destilado. La **pervaporación** es un método para separar por volatilización parcial mezclas a través de una membrana no porosa. La **evaporación instantánea** es un proceso en el cual un líquido se calienta y se envía a través de una cámara de presión reducida. La reducción de la presión provoca la vaporización parcial del líquido.

31C SEPARACIÓN POR EXTRACCIÓN

El grado al que los solutos, tanto inorgánicos como orgánicos, se distribuyen entre dos líquidos inmiscibles difiere enormemente, y estas diferencias han sido utilizadas durante décadas para separar las especies químicas. Esta sección considera las aplicaciones del fenómeno de distribución a las separaciones analíticas.

31C.1 Principios

La partición de un soluto entre dos fases inmiscibles es un proceso de equilibrio químico que está gobernado por la **ley de distribución**. Si se permite que la especie química del

soluto A se distribuya entre agua y una fase orgánica, el equilibrio químico resultante se puede escribir como:

$$A_{ac} \rightleftharpoons A_{org} \tag{31.2}$$

donde los subíndices se refieren a las fases acuosa y orgánica, respectivamente. De modo ideal, la relación de las actividades para A en las dos fases será constante e independiente de la cantidad total de A, de tal manera que, a cualquier temperatura dada

$$K = \frac{(a_A)_{org}}{(a_A)_{ac}} \approx \frac{[A]_{org}}{[A]_{ac}} \tag{31.2}$$

donde $(a_A)_{org}$ y $(a_A)_{ac}$ son las actividades de A en cada una de las fases, y los términos entre corchetes son las concentraciones molares de A. Así como con muchos otros equilibrios químicos, las concentraciones molares en muchas condiciones se pueden sustituir por las actividades sin provocar errores graves. La constante de equilibrio químico K se conoce como **constante de distribución**. Por lo general, el valor numérico para K aproxima la relación de la solubilidad de A en cada disolvente.

Las constantes de distribución son útiles, dado que permiten llevar a cabo cálculos de la concentración del analito restante en una disolución después de cierto número de extracciones. También proporcionan una guía sobre cuál es la manera más eficiente para llevar a cabo una separación por extracción. Por lo tanto, se puede demostrar (véase el artículo 21.1) que, para el sistema simple descrito por la ecuación 31.2, la concentración restante de A que queda en la disolución acuosa después de i extracciones con un disolvente orgánico ($[A]_i$) está dada por la ecuación

$$[A]_i = \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}K + V_{ac}}\right)^i [A]_0 \tag{31.3}$$

donde $[A]_i$ es la concentración restante de A en la disolución acuosa después de extraer un volumen V_{ac} de la disolución que tiene concentración original de $[A]_0$ con i porciones del disolvente orgánico, cada una con un volumen V_{org}. El ejemplo 31.1 muestra la manera en la que se puede utilizar esta ecuación para decidir cuál es la forma más eficiente para realizar una extracción.

EJEMPLO 31.1

La constante de distribución para el yodo entre un disolvente orgánico y H_2O es de 85. Encuentre la concentración restante de I_2 en la capa acuosa después de la extracción de 50.0 mL de I_2 1.00 × 10^{-3} M con las siguientes cantidades de disolvente orgánico: *a)* 50.0 mL; *b)* dos porciones de 25.0 mL; *c)* cinco porciones de 10.0 mL.

Solución

Al sustituir en la ecuación 31.3, se obtiene

a) $$[I_2]_1 = \left(\frac{50.0}{50.0 \times 85 + 50.0}\right)^1 \times 1.00 \times 10^{-3} = 1.16 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

b) $$[I_2]_2 = \left(\frac{50.0}{25.0 \times 85 + 50.0}\right)^2 \times 1.00 \times 10^{-3} = 5.28 \times 10^{-7}\ \text{M}$$

c) $$[I_2]_5 = \left(\frac{50.0}{10.0 \times 85 + 50.0}\right)^5 \times 1.00 \times 10^{-3} = 5.29 \times 10^{-10}\ \text{M}$$

Note que las eficiencias de extracción aumentan al dividir los 50 mL originales de disolvente en dos porciones de 25 mL o en cinco porciones de 10 mL.

Siempre es mejor usar varias porciones pequeñas de disolvente para extraer una muestra que extraerla en una sola porción grande.

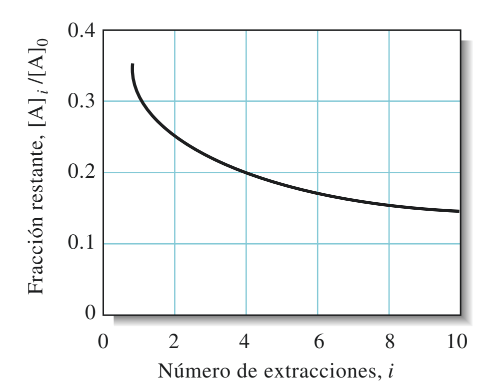


Figura 31.2 Gráfica de la ecuación 31.3 suponiendo que $K = 2$ y $V_{ac} = 100$ mL. Se supuso que el volumen total del disolvente orgánico es de 100 mL, por lo que $V_{org} = 100/n_i$.

La **figura 31.2** muestra que la eficiencia mejorada de varias extracciones decae rápidamente a medida que un volumen total fijo se subdivide en porciones cada vez más pequeñas. Se observa que hay poco provecho cuando se divide el disolvente de extracción en más de cinco o seis porciones.

ARTÍCULO 31.1

Derivación de la ecuación 31.3

Considere el sistema simple descrito por la ecuación 31.2. Suponga que n_0 mmol del soluto A en V_{ac} mL de disolución acuosa es extraído con V_{org} mL de un disolvente orgánico inmiscible. En el equilibrio químico, n_1 mmol de A permanecerá en la capa acuosa, y $(n_0 - n_1)$ mmol habrán sido transferidos a la capa orgánica. Las concentraciones de A en las dos capas serán, por lo tanto,

$$[A]_1 = \frac{n_1}{V_{ac}}$$

y

$$[A]_{org} = \frac{(n_0 - n_1)}{V_{org}}$$

Al sustituir estas cantidades en la ecuación 31.2 y reordenar, se obtiene

$$n_1 = \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}K + V_{ac}}\right)n_0$$

De manera similar, el número de milimoles, n_2, que permanece después de una segunda extracción con el mismo volumen de disolvente será

$$n_2 = \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}K + V_{ac}}\right)n_1$$

Al sustituir la ecuación previa en esta expresión, se obtiene

$$n_2 = \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}K + V_{ac}}\right)^2 n_0$$

Utilizando el mismo argumento, el número de milimoles, n_i, que permanecen después de i extracciones está dado por la expresión

$$n_i = \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}K + V_{ac}}\right)^i n_0$$

Finalmente, esta ecuación se puede escribir en términos de las concentraciones inicial y final de A en la capa acuosa al sustituir las relaciones

$$n_i = [A]_i V_{ac} \qquad y \qquad n_0 = [A]_0 V_{ac}$$

Por lo tanto,

$$[A]_i = \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}K + V_{ac}}\right)^i [A]_0$$

que es la ecuación 31.3.

31C.2 Extracción de especies químicas inorgánicas

Una extracción suele ser más atractiva que un método de precipitación para separar especies químicas inorgánicas. El proceso de equilibrio químico y separación de fases en un embudo de separación es menos tedioso y consume menos tiempo que la precipitación, filtración y lavado convencionales.

Separación de iones metálicos en forma de quelatos

Muchos agentes quelantes orgánicos son ácidos débiles que reaccionan con iones metálicos para producir complejos sin carga eléctrica que son altamente solubles en disolventes orgánicos como los éteres, hidrocarburos, cetonas y especies químicas cloradas (incluyendo el cloroformo y el tetracloruro de carbono).[3] La mayoría de los quelatos metálicos sin carga eléctrica, por otro lado, son prácticamente insolubles en agua. De manera similar, los agentes quelantes por sí mismos suelen ser bastante solubles en disolventes orgánicos, pero tienden a ser poco solubles en agua.

La **figura 31.3** muestra el equilibrio químico que se desarrolla cuando una disolución acuosa de un catión divalente, como el zinc(II), es extraído con una disolución orgánica que contiene un exceso grande de 8-hidroxiquinolina (véase la sección 12C.3 para la estructura y reacciones de este agente quelante). Se muestran cuatro equilibrios químicos. En el primero, la 8-hidroxiquinolina, HQ, se distribuye entre las fases orgánica y acuosa. El segundo es la acidez de la HQ para producir los iones H^+ y Q^- en la fase acuosa. El tercero es el equilibrio químico de la reacción de formación de complejo que produce MQ_2. El cuarto es la distribución del quelato entre los dos disolventes. Si no hubiera un cuarto equilibrio químico, el MQ_2 se precipitaría fuera de la disolución acuosa. El equilibrio químico global es la suma de estas cuatro reacciones o

Figura 31.3 Equilibrio químico en la extracción de un catión acuoso M^{2+} en un disolvente orgánico inmiscible que contiene 8-hidroxiquinolina.

[3]El uso de disolventes clorinados está disminuyendo debido a la creciente preocupación por sus efectos sobre la salud y su posible función en la disminución de la capa de ozono.

$$2HQ(org) + M^{2+}(ac) \rightleftharpoons MQ_2(org) + 2H^+(ac)$$

La constante de equilibrio químico para esta reacción es

$$K' = \frac{[MQ_2]_{org}[H^+]^2_{ac}}{[HQ]^2_{org}[M^{2+}]_{ac}}$$

Por lo común, la HQ está presente en la fase orgánica en un exceso grande con respecto a M^{2+} en la fase acuosa de tal manera que $[HQ]_{org}$ permanece básicamente constante durante la extracción. La expresión de la constante de equilibrio químico se puede simplificar a

$$K'[HQ]^2_{org} = K = \frac{[MQ_2]_{org}[H^+]^2_{ac}}{[M^{2+}]_{ac}}$$

o

$$\frac{[MQ_2]_{org}}{[M^{2+}]_{ac}} = \frac{K}{[H^+]^2_{ac}}$$

Por lo tanto, se observa que la relación de la concentración de las especies químicas metálicas en las dos fases es inversamente proporcional al cuadrado de la concentración del ion hidrógeno en la fase acuosa. Las constantes de equilibrio químico K varían mucho de ion metálico a ion metálico, y estas diferencias suelen hacer posible la extracción selectiva de un catión del otro al amortiguar la disolución acuosa a un nivel donde solo uno se extraiga casi por completo y el segundo permanezca en exceso en la fase acuosa.

Se han desarrollado varias separaciones por extracción útiles con 8-hidroxiquinolina. También hay muchos otros agentes quelantes que se comportan de manera similar descritos en la bibliografía.[4] Como resultado, las extracciones con pH controlado pueden ser herramientas poderosas para separar a los iones metálicos.

Extracción de cloruros y nitratos metálicos

Varias especies químicas inorgánicas se pueden separar por extracción con disolventes adecuados. Por ejemplo, una sola extracción de éter de una disolución de ácido clorhídrico 6 M causaría que más de 50% de varios iones se transfirieran a la fase orgánica, incluyendo al hierro(III), antimonio(V), titanio(III), oro(III), molibdeno(VI) y estaño(IV). Otros iones —como el aluminio(III) y cationes divalentes de cobalto, plomo, manganeso y níquel— no son extraídos.

El uranio(VI) se puede separar de elementos como el plomo o el torio por la extracción con éter de una disolución de ácido nítrico 1.5 M y saturada con nitrato de amonio. El bismuto y el hierro(III) también se extraen en cierta medida en este medio.

31C.3 Extracción en fase sólida

Las extracciones líquido-líquido tienen varias limitaciones. Con la extracción a partir de disoluciones acuosas, los disolventes que se pueden utilizar deben ser inmiscibles en agua y no deben formar emulsiones; una segunda dificultad es que las extracciones líquido-líquido utilizan volúmenes relativamente grandes de disolvente, que pueden provocar un

[4] Por ejemplo, véase J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Nueva York: McGraw-Hill, 1995, p. 2.24.

problema con la disposición de los desechos. Casi la mayoría de las extracciones se llevan a cabo de forma manual, lo que las hace de cierta manera lentas y tediosas.

La **extracción en fase sólida** o la extracción líquido-sólido puede ayudar a superar varios de estos problemas.[5] Las técnicas de extracción en fase sólida utilizan membranas o pequeñas columnas de barril-jeringa o cartuchos desechables. El dióxido de silicio o sílice en polvo es recubierto o enlazado químicamente con un compuesto orgánico hidrofóbico para formar la fase sólida de la fase extractora. Los compuestos pueden ser no polares, moderadamente polares o polares. Por ejemplo, un agente empacante común es el sílice unido a un octadecil (C_{18}) (ODS, por sus siglas en inglés). Los grupos funcionales unidos al empacante atraen compuestos hidrofóbicos en la muestra por medio de interacciones de van der Waals o por la extracción de la disolución acuosa.

Un sistema de cartucho típico para extracciones en fase sólida se muestra en la **figura 31.4**. La muestra se coloca en el cartucho y se aplica presión por medio de la jeringa o por medio de una línea de aire o de nitrógeno. De manera alternativa se puede utilizar una aspiradora para jalar la muestra a través del extractor. Posteriormente, las moléculas orgánicas se extraen de la muestra y se concentran en la fase sólida. Estas moléculas pueden ser desplazadas luego de la fase sólida utilizando un disolvente como el metanol. Al extraer los componentes deseados de un volumen grande de agua y enjuagarlos después con un volumen pequeño de disolvente, se pueden concentrar los componentes. Los métodos de preconcentración suelen ser necesarios para los métodos analíticos de trazas. Por ejemplo, se utilizan extracciones en fase sólida para determinar los componentes orgánicos en agua potable mediante métodos aprobados por el Departamento de Protección Ambiental de Estados Unidos. En los mismos procedimientos de extracción en fase sólida, se extraen impurezas hacia la fase sólida, mientras que los compuestos de interés pasan sin ser retenidos.

Además de los cartuchos empacados, se puede conseguir la extracción en fase sólida utilizando membranas pequeñas o discos de extracción. Estos tienen como ventajas la reducción del tiempo de extracción y disminución del uso de disolventes. La extracción en fase sólida también se puede llevar a cabo en sistemas de flujo continuo, los cuales pueden automatizar el proceso de preconcentración.

Una técnica relacionada llamada **microextracción en fase sólida** utiliza una fibra de sílice fundida cubierta con un polímero no volátil para extraer analitos orgánicos directamente de muestras acuosas o de la parte superior de las muestras.[6] El analito se divide entre la fibra y la fase líquida. Luego, los analitos son desorbidos térmicamente en el inyector calentado de un cromatógrafo de gases (véase el capítulo 32). La fibra extractora se monta en un soporte que es muy parecido a una jeringa ordinaria. Esta técnica combina al muestreo y a la preconcentración de la muestra en un solo paso.

Figura 31.4 Extracción en fase sólida llevada a cabo en un pequeño cartucho. La muestra se coloca en el cartucho y se aplica presión por medio del émbolo de una jeringa. De manera alternativa, se puede utilizar el vacío para jalar la muestra a través del agente extractor.

31D SEPARACIÓN DE IONES POR INTERCAMBIO IÓNICO

El intercambio iónico es un proceso por el cual los iones retenidos en un sólido poroso y esencialmente insoluble son intercambiados por los iones en una disolución que se pone en contacto con el sólido. Las propiedades intercambiadoras de los iones de las arcillas y zeolitas han sido conocidas y estudiadas por más de un siglo. Las resinas sintéticas de

En el proceso de intercambio iónico, los iones retenidos en una resina de intercambio iónico son intercambiados por los iones en una disolución cuando se pone en contacto con la resina.

[5]Para mayor información, véase N. J. K. Simpson, ed., *Solid-Phase Extraction: Principles, Techniques and Applications*, Nueva York: Dekker, 2000; M. J. Telepchak, T. F. August y G. Chaney, *Forensic and Clinical Applications of Solid Phase Extraction*, Totowa, NJ: Human Press, 2004; J. S. Fritz, *Analytical Solid-Phase Extraction*, Nueva York: Wiley, 1999; E. M. Thurman y M. S. Mills, *Solid-Phase Extraction: Principles and Practice*, Nueva York: Wiley, 1998.

[6]Para mayor información, véase S. A. S. Wercinski, ed., *Solid-Phase Microextraction: A Practical Guide*, Nueva York: Dekker, 1999; J. Pawliszyn, ed., *Applications of Solid Phase Microextraction*, Londres: Royal Society of Chemistry, 1999.

Figura 31.5 Estructura de una resina de intercambio iónico de poliestireno entrecruzado. Hay resinas similares en uso en las que el grupo $–SO_3H^+$ se sustituye por grupos $–COO^-H^+$, $-NH_3^+OH$ y $–N(CH_3)_3^+OH$.

intercambio iónico fueron producidas por primera vez a mediados de la década de 1930 y desde entonces han sido ampliamente aplicadas para el ablandamiento del agua, desionización del agua, purificación de disoluciones y separación de iones.

31D.1 Resinas de intercambio iónico

Las resinas de intercambio iónico sintéticas son polímeros de alta masa molecular que contienen grandes números de un grupo funcional iónico por molécula. Las resinas de intercambio catiónico contienen grupos ácidos, mientras que las resinas de intercambio aniónico tienen grupos básicos. Los intercambiadores tipo ácido fuerte tienen grupos de ácido sulfónico ($-SO_3^-H^+$) unidos a la matriz polimérica (véase la **figura 31.5**) y tienen una aplicación más amplia que los intercambiadores tipo ácido débil, cuya acción se debe a grupos de ácido carboxílico ($-COOH$). De manera similar, los intercambiadores aniónicos tipo base fuerte contienen grupos amino cuaternarios [$-N(CH_3)_3^+OH^-$], mientras que los de tipo base débil contienen aminas secundarias o terciarias.

El intercambio catiónico se ejemplifica por medio del equilibrio químico:

$$\underset{\text{sólido}}{x\mathrm{RSO_3^-H^+}} + \underset{\text{disol}}{\mathrm{M}^{x+}} \rightleftharpoons \underset{\text{sólido}}{(\mathrm{RSO_3^-})_x\mathrm{M}^{x+}} + \underset{\text{disol}}{x\mathrm{H^+}}$$

donde M^{x1} representa un catión, y R, *la parte de la molécula de resina que contiene un grupo de ácido sulfónico*. El equilibrio químico análogo que involucra un intercambiador tipo base fuerte y un anión A^{x-} es

$$\underset{\text{sólido}}{x\mathrm{RN(CH_3)_3^+OH^-}} + \underset{\text{disol}}{\mathrm{A}^{x-}} \rightleftharpoons \underset{\text{sólido}}{[\mathrm{RN(CH_3)_3^+}]_x\mathrm{A}^{x-}} + \underset{\text{disol}}{x\mathrm{OH^-}}$$

31D.2 Equilibrios químicos de intercambio iónico

La ley de acción de masas se puede utilizar para tratar el equilibrio químico de intercambio iónico. Por ejemplo, cuando una disolución diluida que contiene iones calcio se pasa a través de una columna empacada con una resina de ácido sulfónico, se establece el siguiente equilibrio químico:

$$\mathrm{Ca^{2+}}(ac) + 2\mathrm{H^+}(res) \rightleftharpoons \mathrm{Ca^{2+}}(res) + 2\mathrm{H^+}(ac)$$

para el que la constante de equilibrio químico K' está dada por:

$$K' = \frac{[\mathrm{Ca^{2+}}]_{res}[\mathrm{H^+}]^2_{ac}}{[\mathrm{Ca^{2+}}]_{ac}[\mathrm{H^+}]^2_{res}} \tag{31.4}$$

Como siempre, los términos entre corchetes son las concentraciones molares (estrictamente hablando, las actividades) de las especies químicas en las dos fases. Note que $[Ca^{21}]_{res}$ y $[H^1]_{res}$ son las concentraciones molares de los dos iones *en la fase sólida*. Sin embargo, en comparación con la mayoría de los sólidos, estas concentraciones pueden variar desde cero a un valor máximo cuando todos los sitios negativos en la resina están ocupados por una sola especie química.

Las separaciones por intercambio iónico generalmente se llevan a cabo en condiciones en las que predomina un ion en *ambas* fases. Por lo tanto, en la remoción de iones calcio de una disolución diluida y en cierta medida ácida, la concentración de ion calcio será mucho menor que la concentración del ion hidrógeno tanto en la fase acuosa como en la resina, esto es,

$$[\mathrm{Ca^{2+}}]_{res} \ll [\mathrm{H^+}]_{res}$$

y

$$[Ca^{2+}]_{ac} \ll [H^+]_{ac}$$

Como resultado, la concentración del ion hidrógeno es en esencia constante en ambas fases y, por lo tanto, la ecuación 31.4 se puede reordenar a

$$\frac{[Ca^{2+}]_{res}}{[Ca^{2+}]_{ac}} = K' \frac{[H^+]^2_{res}}{[H^+]^2_{ac}} = K \qquad (31.5)$$

donde K es una constante de distribución análoga a la constante que gobierna el equilibrio químico de extracción (ecuación 31.2). Note que K en la ecuación 31.5 representa la afinidad de la resina por el ion calcio en relación con otro ion (aquí, H^+). En general, donde K es grande para un ion, hay una fuerte tendencia de la resina a retener dicho ion. Con un valor menor de K, solo hay una pequeña tendencia para que ocurra la retención del ion por la fase de resina. El seleccionar un ion de referencia común (como el H^+) permite una comparación de las constantes de distribución para varios iones en un tipo dado de resina. Dichos experimentos revelan que los iones polivalentes son retenidos con mayor fuerza que las especies químicas monovalentes. Dentro de un grupo de cargas, las diferencias entre los valores de K están relacionadas con el tamaño del ion hidratado así como con otras propiedades. Por lo tanto, para una resina de intercambio catiónica sulfonada típica, los valores de K para iones monovalentes disminuyen en el orden $Ag^+ > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4{}^+ > Na^+ > H^+ > Li^+$. Para cationes divalentes, el orden es $Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > UO_2{}^{2+}$.

31D.3 Aplicaciones de los métodos de intercambio iónico

Existen muchos usos para las resinas de intercambio iónico. En muchos casos se utilizan para eliminar iones que de otra manera pueden interferir en el análisis. Por ejemplo, el hierro(III), el aluminio(III) y muchos otros cationes tienden a coprecipitar con el sulfato de bario durante la determinación del ion sulfato. Al pasar la disolución que contiene sulfato a través de una resina de intercambio catiónico se retienen estos cationes interferentes y se libera un número equivalente de iones hidrógeno. Los iones sulfato pasan libremente a través de la columna y pueden ser precipitados en forma de sulfato de bario a partir del líquido que sale de la columna.

Otra aplicación valiosa de las resinas de intercambio iónico es la de concentrar iones a partir de una disolución diluida. Por lo tanto, trazas de elementos metálicos en grandes volúmenes de aguas naturales pueden ser recolectadas en una columna de intercambio catiónico y subsecuentemente liberadas de la resina mediante el tratamiento con un pequeño volumen de una disolución ácida. El resultado es una disolución bastante más concentrada que puede ser analizada por absorción atómica o por espectrometría de emisión PAI (véase el capítulo 28).

El contenido de sal total de una muestra se puede determinar valorando el ion hidrógeno liberado a medida que una alícuota de muestra pasa a través del intercambiador catiónico en la forma ácida. De manera similar, se puede preparar una disolución de ácido clorhídrico al diluir a un volumen conocido el líquido que sale de la columna que es el resultado del tratamiento de una resina de intercambio catiónico con una masa conocida de cloruro de sodio. La sustitución de una resina de intercambio aniónico en su forma de hidróxido permitiría la preparación de una disolución de base estándar. Las resinas de intercambio iónico también se emplean ampliamente en ablandadores de agua domésticos, como se discute en el artículo 31.2. Como se muestra en la sección 33D, las resinas de intercambio iónico son particularmente útiles para la separación cromatográfica tanto de especies químicas inorgánicas como de las orgánicas.

ARTÍCULO 31.2

Ablandadores de agua domésticos

El agua dura es aquella que es rica en sales de calcio, magnesio y hierro. Los cationes del agua dura se combinan con los aniones de los ácidos grasos provenientes del jabón para formar sales insolubles conocidas como **cuajada** o **cuajada de jabón**. En áreas con agua particularmente dura, estos precipitados se pueden ver como anillos grises en las tinas de baño y fregaderos.

Un método para resolver el problema del agua dura en las casas es intercambiar los cationes calcio, magnesio y hierro por iones sodio, los cuales forman sales de ácido graso solubles. Un ablandador de agua comercial consiste en un tanque que contiene una resina de intercambio iónico, un reservorio para el almacenaje de cloruro de sodio y varias válvulas y reguladores para controlar el flujo de agua, como se muestra en la **figura 31A.1**. Durante el ciclo de carga, o de regeneración, el agua con altas concentraciones de sales del depósito se dirige hacia la resina de intercambio iónico en el que los sitios de la resina son ocupados por iones Na^+.

$$\underset{\text{sólido}}{(RSO_3^-)_xM^{x+}} + \underset{\text{agua}}{xNa^+} \rightleftharpoons \underset{\text{sólido}}{xRSO_3^-Na^+} + \underset{\text{agua}}{M^{x+}} \quad \text{(regeneración)}$$

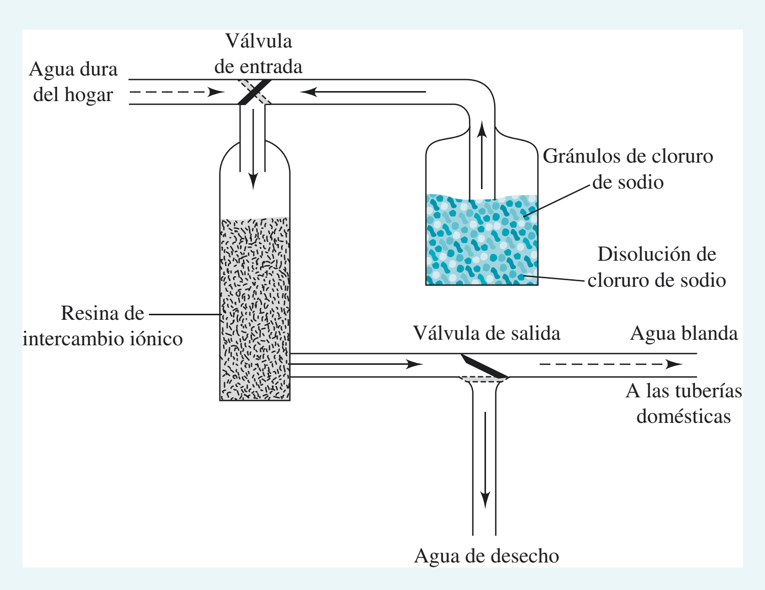


Figura 31A.1 Esquema de un ablandador de agua. Durante el ciclo de carga, las válvulas están en la posición mostrada. El agua salada del reservorio de almacenaje pasa a través de la resina de intercambio iónico hacia el desecho. Los iones sodio del agua salada se intercambian con iones en la resina para dejar la resina en su forma de sodio. Durante el uso de agua, las válvulas cambian, y el agua dura pasa a través de la resina donde los iones calcio, iones magnesio y iones hierro reemplazan a los iones sodio adheridos a la resina.

Los cationes M^{x+} (calcio, magnesio o hierro) liberados se envían al desecho durante este ciclo.

Después del ciclo de regeneración, las válvulas que controlan la entrada a la resina de intercambio iónico y la salida de la resina cambian de tal manera que el agua proveniente del suministro doméstico pasa a través de la resina y sale hacia los grifos domésticos. Cuando

el agua dura pasa a través de la resina, los cationes M^{x+} son intercambiados por iones Na^+, y el agua se ablanda.

$$\underset{\text{sólido}}{x\text{RSO}_3^-\text{Na}^+} + \underset{\text{agua}}{\text{M}^{x+}} \rightleftharpoons \underset{\text{sólido}}{(\text{RSO}_3^-)_x\text{M}^{x+}} + \underset{\text{agua}}{x\text{Na}^+} \text{ (uso doméstico)}$$

Con el uso, la resina de intercambio iónico gradualmente acumula cationes provenientes del agua dura. Por lo tanto, el ablandador debe ser recargado de manera periódica pasando agua salada a través de él y enviando los iones del agua dura al desecho. Después del ablandamiento, los jabones son mucho más efectivos, ya que se mantienen dispersos en el agua y no forman cuajada de jabón. El cloruro de potasio también se utiliza en lugar del cloruro de sodio, y es particularmente benéfico para personas que siguen una dieta baja en sodio. El cloruro de potasio es, sin embargo, más caro que el cloruro de sodio.

31E SEPARACIONES CROMATOGRÁFICAS

La cromatografía es un método ampliamente utilizado para la separación, identificación y determinación de los componentes químicos de mezclas complejas. Ningún otro método de separación es tan poderoso y generalmente aplicable como la cromatografía.[7] El resto de este capítulo se enfoca a estudiar los principios generales que aplican a todos los tipos de cromatografía. Los capítulos 32 a 34 tratan sobre algunas de las aplicaciones de la cromatografía y los métodos relacionados para las separaciones analíticas.

La **cromatografía** es una técnica en la que los componentes de una mezcla se separan basándose sobre diferencias de las velocidades a las cuales son acarreados por una **fase móvil** gaseosa o líquida a través de una **fase estacionaria** fija.

31E.1 Descripción general de la cromatografía

El término **cromatografía** es difícil de definir de manera rigurosa debido a que el nombre ha sido aplicado a varios sistemas y técnicas. No obstante, todos estos métodos tienen en común el uso de una **fase estacionaria** y el de una **fase móvil**. Los componentes de una mezcla son llevados a través de la fase estacionaria por la fase móvil, y la separación se basa sobre las diferencias de las velocidades de migración entre los componentes de la fase móvil.

La **fase estacionaria** en cromatografía es aquella que está fija en su lugar, ya sea dentro de una columna o sobre una superficie plana.

La **fase móvil** en cromatografía es aquella que se mueve sobre la fase estacionaria o a través de ésta acarreando con ella la mezcla de analitos. La fase móvil puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico.

31E.2 Clasificación de los métodos cromatográficos

Los métodos cromatográficos son de dos tipos básicos. En la **cromatografía en columna**, la fase estacionaria se mantiene dentro de un tubo delgado, y la fase móvil es forzada a través del tubo mediante presión o gravedad. En la **cromatografía plana**, la fase estacionaria está sostenida sobre una placa plana o en los poros de un papel, y la fase móvil se mueve a través de la fase estacionaria por capilaridad o por la influencia de la gravedad. En este capítulo se considera solo la cromatografía en columna; la cromatografía plana se discute en la sección 34B.

La **cromatografía plana** y la **cromatografía en columna** se basan sobre los mismos tipos de equilibrio químico.

Como se muestra en la primera columna de la **tabla 31.4**, los métodos cromatográficos caen dentro de tres categorías basándose sobre la naturaleza de la fase móvil: líquido,

❮ La cromatografía de gases y la cromatografía de fluidos supercríticos requieren el uso de una columna. Solo se pueden usar fases móviles líquidas en superficies planas.

[7] Algunas referencias generales sobre cromatografía incluyen J. M. Miller, *Chromatography: Concepts and Contrasts*, 2a. ed., Nueva York: Wiley, 2005; R. L Wixom y C. W. Gehrke, eds., *Chromatography: A Science of Discovery*, Hoboken, NJ: Wiley, 2010; E. F. Heftman, ed., *Chromatography: Fundamentals of Chromatography and Related Differential Migration Methods*, Ámsterdam: Elsevier, 2004; C. F. Poole, *The Essence of Chromatography*, Ámsterdam: Elsevier, 2003; J. Cazes y R. P. W. Scott, *Chromatography Theory*, Nueva York: Dekker, 2002; A. Braithwaite y F. J. Smith, *Chromatographic Methods*, 5a. ed., Londres: Blackie, 1996; R. P. W. Scott, *Techniques and Practice of Chromatography*, Nueva York: Dekker, 1995; J. C. Giddings, *Unified Separation Science*, Nueva York: Wiley, 1991.

TABLA 31.4

Clasificación de los métodos de cromatografía en columna

Clasificación general	Método específico	Fase estacionaria	Tipo de equilibrio químico
1. Cromatografía de gases (CG)	a. Gas-líquido (CGL)	Líquido adsorbido o enlazado a una superficie sólida	Partición entre un gas y un líquido
	b. Gas-sólido	Sólido	Adsorción
2. Cromatografía líquida (CL)	a. Líquido-líquido o partición	Líquido adsorbido o enlazado a una superficie sólida	Partición entre líquidos inmiscibles
	b. Líquido-sólido o adsorción	Sólido	Adsorción
	c. Intercambio iónico	Resina de intercambio iónico	Intercambio iónico
	d. Exclusión molecular	Líquido en los intersticios de un sólido polimérico	Partición/tamizado
	e. Afinidad	Líquido grupo específico enlazado a una superficie sólida	Partición entre una superficie líquida y un líquido móvil
3. Cromatografía de fluidos supercríticos (CFS) (fase móvil: fluido supercrítico).		Especies químicas orgánicas enlazadas a una superficie sólida	Partición entre un fluido supercrítico y una superficie enlazada

gas y fluido supercrítico. La segunda columna de la tabla revela que hay cinco tipos de cromatografía líquida y dos tipos de cromatografía de gases que son diferentes debido a la naturaleza de la fase estacionaria y a los tipos de equilibrio químico entre las fases.

31E.3 Cromatografía de elución en columna

La **elución** es el proceso en el que los solutos son lavados a través de una fase estacionaria mediante el movimiento de una fase sólida. La fase móvil que sale de la columna se denomina **eluido.**

Un **eluyente** es un disolvente utilizado para acarrear los componentes de una mezcla a través de una fase estacionaria.

La figura 31.6 muestra la manera en la que dos componentes A y B de una muestra se resuelven en una columna empacada por medio de **elución**. La columna consiste en un tubo de calibre estrecho que está empacado con un sólido inerte finamente dividido que sostiene la fase estacionaria en su superficie. La fase móvil ocupa los espacios abiertos entre las partículas del empaque. Inicialmente, una disolución de la muestra que contiene una mezcla de A y B en la fase móvil es introducida en la cabeza de la columna como porción estrecha tal como se muestra en la figura 31.6*a* en el tiempo t_0. Los dos componentes se distribuyen entre la fase móvil y la fase estacionaria. La elución ocurre posteriormente al forzar los componentes de la muestra a través de la columna por medio de la adición continua de una fase móvil nueva.

Con la primera introducción de la fase móvil nueva, el **eluyente**, la porción de la muestra contenida en la fase móvil se mueve hacia abajo de la columna, donde ocurre una partición aún mayor entre la fase móvil y la fase estacionaria (tiempo t_1). La partición entre la fase móvil nueva y la fase estacionaria ocurre de manera simultánea en el sitio de la muestra original.

Adiciones posteriores de disolvente acarrean a las moléculas de soluto hacia abajo por la columna en una serie de transferencias continuas entre las dos fases. Debido a que el movimiento del disolvente puede ocurrir solo en la fase móvil, la *velocidad* promedio a la que migra un soluto *depende de la fracción de tiempo que pasa en dicha fase*. Esta fracción es pequeña para solutos que son retenidos fuertemente por la fase estacionaria (componente B en la **figura 31.6,** por ejemplo) y grande cuando la retención en la fase móvil es más probable (componente A). Idealmente, las diferencias de velocidad resultantes provocan que los componentes de una mezcla se separen en **bandas**, o **zonas**, a lo largo de la longitud de la columna (véase la **figura 31.7**). El aislamiento de las especies químicas separadas se consigue haciendo pasar una cantidad suficiente de fase móvil a través de la columna para conseguir que las bandas individuales pasen hasta el final (sean **eluidas** de la columna), donde pueden ser recolectadas o detectadas (tiempos t_3 y t_4 en la figura 31.6*a*).

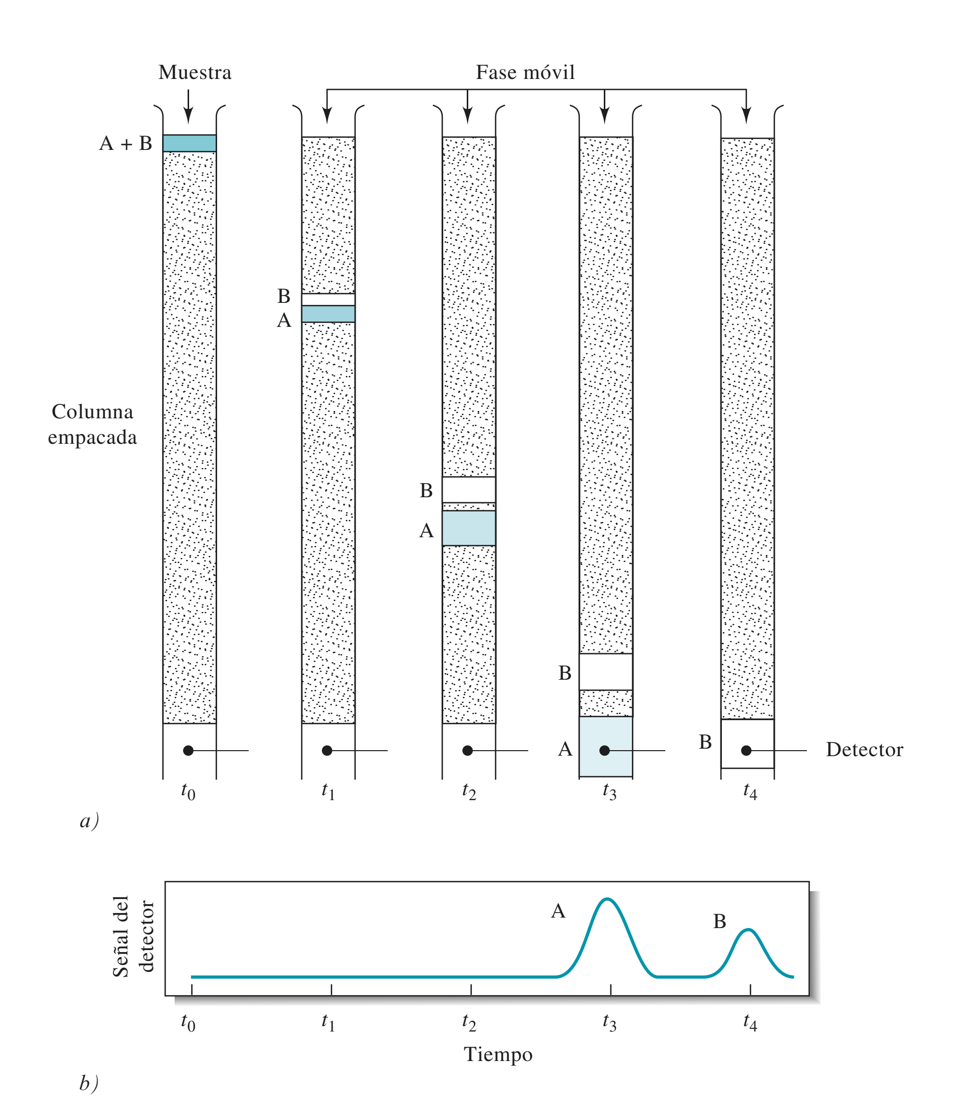


Figura 31.6 *a)* Diagrama que muestra la separación por cromatografía de elución en columna de una mezcla de los componentes A y B. *b)* La señal del detector en las diferentes etapas de la elución se muestra en *a)*.

Cromatogramas

Si un detector que responde a la concentración de soluto se coloca al final de la columna durante una elución y su señal se grafica en función del tiempo (o del volumen de la fase móvil añadida), se obtienen una serie de picos, como se muestra en la figura 31.6*b*. Dicha gráfica, denominada **cromatograma**, es útil para los análisis tanto cualitativos como cuantitativos. Las posiciones del máximo de los picos en el eje que representa al

Un **cromatograma** es una gráfica de alguna función de la concentración de soluto contra el tiempo o volumen de elución.

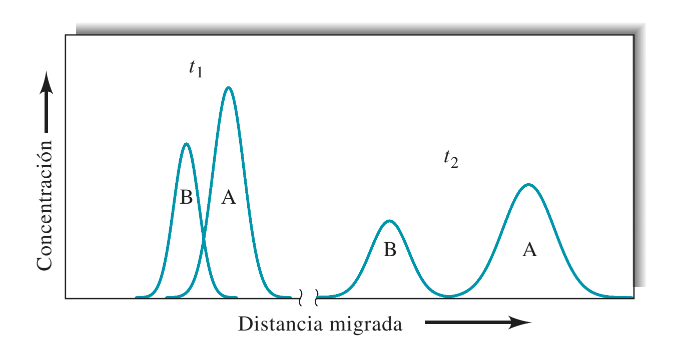


Figura 31.7 Perfiles de concentración de las bandas de los solutos A y B a dos diferentes tiempos en su migración hacia abajo de la columna en la figura 31.6. Los tiempos t_1 y t_2 están indicados en la figura 31.6.



El botánico ruso Mijaíl Tswett (1872-1919) inventó la cromatografía a principios del siglo xx. Utilizó la técnica para separar varios pigmentos vegetales, como las clorofilas y xantofilas, haciendo pasar disoluciones de estas especies químicas a través de columnas de vidrio empacadas con carbonato de calcio finamente pulverizado. Las especies químicas separadas aparecían como bandas coloridas en la columna, razón por la cual escogió el nombre del método (del griego *chroma* que significa "color" y *graphein*, que significa "escribir").

tiempo pueden ser utilizadas para identificar los componentes de la muestra. Las áreas debajo de los picos proporcionan una medida cuantitativa de la cantidad de cada especie química en la muestra.

Métodos para mejorar el desempeño de la columna

La figura 31.7 muestra los perfiles de concentración para las bandas que contienen los solutos A y B en la columna de la figura 31.6*a* a un tiempo t_1 y a un tiempo mayor t_2.[8] Debido a que B es retenida con más fuerza que A por la fase estacionaria, B se retrasa durante la migración. Se observa que la distancia entre los dos se incrementa a medida que se mueven hacia abajo de la columna. Al mismo tiempo, sin embargo, ocurre el ensanchamiento de las dos bandas, lo que disminuye la eficiencia de la columna como dispositivo de separación. Mientras que el ensanchamiento de bandas es inevitable, se pueden encontrar condiciones en las que ocurra más lentamente que la separación de bandas. Por lo tanto, como se muestra en la figura 31.7, una separación limpia de especies químicas es posible cuando la columna es lo suficientemente larga.

Diversas variables químicas o físicas ejercen una influencia sobre las velocidades de separación de las bandas y del ensanchamiento de éstas. Como resultado, se pueden realizar separaciones mejoradas al controlar las variables que 1) incrementan la velocidad de separación de las bandas o 2) que disminuyen la velocidad de ensanchamiento de las bandas. Estas alternativas se ilustran en la **figura 31.8**.

Las variables que influyen a las velocidades relativas a las que migran los solutos a través de una fase estacionaria se describen en la siguiente sección. Después de esta discusión se tratan aquellos factores que desempeñan una función en el ensanchamiento de las bandas.

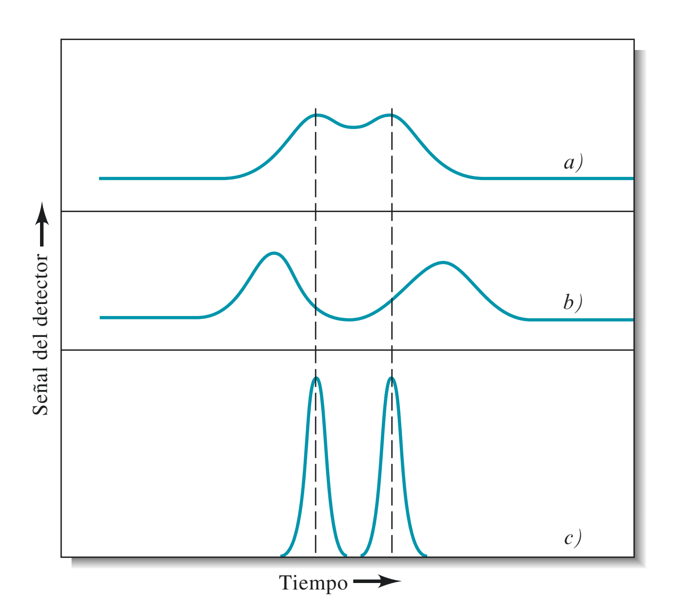


Figura 31.8 Cromatograma de dos componentes que ilustra dos métodos para mejorar la separación. *a)* Cromatograma original con picos superpuestos. *b)* Mejora conseguida por un incremento en la separación de las bandas. *c)* Mejora conseguida por una disminución en los anchos de las bandas.

[8] Note que las posiciones relativas de las bandas A y B en el perfil de concentración en la figura 31.7 parecen estar invertidas con respecto a sus posiciones en la figura 31.6*b*. La diferencia es que la abscisa es la distancia a lo largo de la columna en la figura 31.7, pero representa al tiempo en la figura 31.6*b*. Por lo tanto, en la figura 31.6*b* el *frente* de un pico cae a la izquierda y la *cola* a la derecha; en la figura 31.7 ocurre lo contrario.

31E.4 Velocidades de migración de los solutos

La efectividad de una columna cromatográfica en la separación de dos solutos depende en parte de las velocidades relativas a las que las dos especies químicas son eluidas. Estas velocidades, a su vez, están determinadas por las relaciones de las concentraciones de soluto en cada una de las dos fases.

Constantes de distribución

Todas las separaciones cromatográficas se basan sobre las diferencias en el grado al que los solutos se distribuyen entre las fases estacionaria y móvil. Para la especie química del soluto A, el equilibrio químico está descrito por la ecuación

$$\text{A}(\textit{móvil}) \rightleftharpoons \text{A}(\textit{estacionaria}) \tag{30.6}$$

La constante de equilibrio químico K_c para esta reacción se llama **constante de distribución**, la cual está definida por

La constante de distribución para un soluto en una cromatografía es igual a la relación de su concentración molar en la fase estacionaria con su concentración molar en la fase móvil.

$$K_c = \frac{(a_A)_S}{(a_A)_M} \tag{30.7}$$

donde (a_A) es la actividad del soluto A en la fase estacionaria y $(a_A)_M$ es su actividad en la fase móvil. Comúnmente se sustituye c_S, las concentraciones analíticas molares del soluto en la fase estacionaria, por $(a_A)_S$ y c_M, la concentración analítica molar en la fase móvil, por $(a_A)_M$. Por lo tanto, se suele reescribir la ecuación 31.7 como

$$K_c = \frac{c_S}{c_M} \tag{30.8}$$

Idealmente, la constante de distribución es constante en un intervalo amplio de concentraciones del soluto; eso significa que c_S es directamente proporcional a c_M.

Tiempos de retención

La **figura 31.9** es un cromatograma simple para una mezcla de dos componentes. El pico pequeño a la izquierda corresponde a una especie química que *no* es retenida por la fase estacionaria. El tiempo t_M después de la inyección de la muestra necesario para que aparezca este pico suele denominarse **tiempo muerto**, o **tiempo vacío**. El tiempo muerto proporciona una medida de la velocidad de migracion promedio de la fase móvil y es un parámetro importante para identificar los picos del analito. Todos los componentes pasan por lo menos un tiempo t_M en la fase móvil. Para ayudar a medir t_M, se puede añadir una especie química que no se retenga si no está ya presente en la muestra o en la fase móvil. El pico más grande a la derecha en la figura 31.9 es el de la especie química del analito. El tiempo requerido para que esta zona alcance el detector después de

El tiempo muerto (tiempo vacío), t_M, es el tiempo que le toma a una especie química no retenida atravesar una columna cromatográfica. Todos los componentes pasan por lo menos esta cantidad de tiempo en la fase móvil. Las separaciones se basan sobre los diferentes tiempos, t_S, que los componentes pasan en la fase estacionaria.

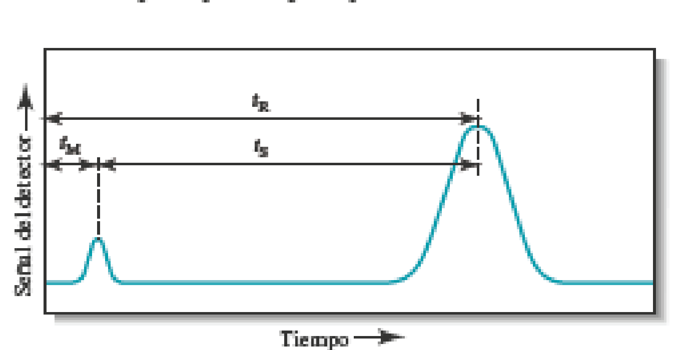


Figura 31.9 Cromatograma típico de una mezcla de dos componentes. El pico pequeño en la izquierda representa un soluto que no es retenido en la columna y que, por ende, alcanza el detector casi inmediatamente después de que se comienza la elución. Por lo tanto, su tiempo de retención, t_M, es aproximadamente igual al tiempo que se requiere para que una molécula en la fase móvil pase a través de la columna.

El **tiempo de retención**, t_R, es el tiempo entre la inyección de la muestra y la aparición de un pico de soluto en el detector de una columna cromatográfica.

la inyección de la muestra se llama **tiempo de retención** y se indica con el símbolo t_R. El analito ha sido retenido debido a que pasa un tiempo t_S en la fase estacionaria. El tiempo de retención es, en consecuencia,

$$t_R = t_S + t_M \tag{30.9}$$

La velocidad lineal promedio de migración del soluto (generalmente en cm/s) es

$$\bar{v} = \frac{L}{t_R} \tag{30.10}$$

donde L es la longitud de empacamiento de la columna. De manera similar, la velocidad lineal promedio, u, de las moléculas de la fase móvil es

$$u = \frac{L}{t_M} \tag{30.11}$$

Relación entre la velocidad del flujo volumétrico y la velocidad del flujo lineal

Experimentalmente, en una cromatografía el flujo de la fase móvil suele estar caracterizado por la velocidad del flujo volumétrico, F (cm^3/min), en la salida de la columna. Para una columna tubular abierta, F está relacionada a la velocidad lineal en la salida de la columna u_o por medio de la ecuación

$$F = u_o A = u_o \times \pi r^2 \tag{30.12}$$

donde A es el área transversal del tubo (πr^2). Para una columna empacada, el volumen total de la columna no está disponible al líquido y, por lo tanto, la ecuación 31.12 debe modificarse a

$$F = \pi r^2 u_o \varepsilon \tag{30.13}$$

donde ε es la fracción del volumen total de la columna que está disponible al líquido (porosidad de la columna).

Velocidades de migración y constantes de distribución

Para relacionar la velocidad de migración de un soluto con su constante de distribución, se expresa la velocidad como la fracción de la velocidad en la fase móvil:

$$\bar{v} = u \times \text{fracción de tiempo que pasa el soluto en la fase móvil}$$

Esta fracción, sin embargo, es igual al número de moles promedio del soluto en la fase móvil en cualquier instante dividida entre el número total de moles del soluto en la columna:

$$\bar{v} = u \times \frac{\text{núm. de moles del soluto en la fase móvil}}{\text{núm. total de moles del soluto}}$$

El número total de moles del soluto en la fase móvil es igual a la concentración molar, c_M, del soluto en esa fase multiplicado por su volumen, V_M. De manera similar, el número de moles del soluto en la fase estacionaria está dado por el producto de c_S, la concentración del soluto en la fase estacionaria, y su volumen, V_S. Por lo tanto,

$$\overline{v} = u \times \frac{c_M V_M}{c_M V_M + c_S V_S} = u \times \frac{1}{1 + c_S V_S / c_M V_M}$$

Al sustituir la ecuación 31.8 en esta ecuación se obtiene una expresión para la velocidad de la migración del soluto en función de su constante de distribución, así como en función de los volúmenes de las fases estacionaria y móvil.

$$\overline{v} = u \times \frac{1}{1 + K_c V_S / V_M} \tag{31.14}$$

Los dos volúmenes se pueden estimar a partir del método por el que se prepara la columna.

Factor de retención, k

El factor de retención es un importante parámetro experimental que es ampliamente utilizado para comparar las velocidades de migración de los solutos en columnas.[9] Para el soluto A, el factor de retención k_A está definido como

$$k_A = \frac{K_A V_S}{V_M} \tag{31.15}$$

donde K_A es la constante de distribución para el soluto A. Al sustituir la ecuación 31.15 en la ecuación 31.14, se obtiene

$$\overline{v} = u \times \frac{1}{1 + k_A} \tag{31.16}$$

Para demostrar cómo se puede calcular k_A a partir de un cromatograma, se sustituyen las ecuaciones 31.10 y 31.11 en la ecuación 31.16:

$$\frac{L}{t_R} = \frac{L}{t_M} \times \frac{1}{1 + k_A} \tag{31.17}$$

Esta ecuación se reordena a

$$k_A = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{t_S}{t_M} \tag{31.18}$$

El factor de retención, k_A, para el soluto A está relacionado con la velocidad a la que A migra a través de la columna; es la cantidad de tiempo que un soluto pasa en la fase estacionaria en relación con el tiempo que pasa en la fase móvil.

Como se muestra en la figura 31.9, t_R y t_M se pueden obtener fácilmente a partir de un cromatograma. Un factor de retención menor que la unidad significa que el soluto sale de la columna a un tiempo cercano al tiempo vacío. Cuando los factores de retención son mayores que tal vez 20 o 30, los tiempos de elución se vuelven excesivamente prolongados. De modo ideal, las separaciones se llevan a cabo en condiciones en las que los factores de retención para los solutos de interés en una mezcla caen en un intervalo de entre 1 y 5.

En la cromatografía de gases, los factores de retención se pueden variar cambiando la temperatura y el empacamiento de la columna, como se discute en el capítulo 32. En la

❮ Idealmente, el **factor de retención** para los analitos en una mezcla está entre 1 y 5.

[9] En la literatura más antigua, esta constante se llamaba factor de capacidad y se simbolizaba con k'. En 1993, sin embargo, el Comité de Nomenclatura Analítica de la IUPAC recomendó que esta constante se llamara *factor de retención* y fuera simbolizada con k.

cromatografía líquida, los factores de retención pueden ser manipulados para producir mejores separaciones al variar la composición de las fases móvil y estacionaria, lo que se ejemplifica en el capítulo 33.

Factor de selectividad

El factor de selectividad, α, para los solutos A y B se define como la relación entre la constante de distribución del soluto retenido con más fuerza (B) y la constante de distribución del soluto retenido con menos fuerza (A).

El **factor de selectividad**, α, de una columna para los dos solutos A y B se define como

$$\alpha = \frac{K_B}{K_A} \tag{30.19}$$

donde K_B es la constante de distribución para la especie química B que es retenida con mayor fuerza y K_A es la constante para la especie química A que es retenida con menor fuerza o que eluye más rápido. De acuerdo con esta definición, α *siempre es mayor que la unidad*.

El factor de selectividad para dos analitos en una columna brinda una medida de cuán bien van a ser separados estos dos analitos en dicha columna.

Si se sustituyen la ecuación 31.15 y la ecuación análoga para el soluto B en la ecuación 31.19, se obtiene la relación entre el factor de selectividad para dos solutos y sus factores de retención:

$$\alpha = \frac{k_B}{k_A} \tag{30.20}$$

donde k_B y k_A son los factores de retención para B y A, respectivamente. Al sustituir la ecuación 31.18 para los dos solutos en la ecuación 31.20, se obtiene una expresión que permite la determinación de α a partir de un cromatograma experimental:

$$\alpha = \frac{(t_R)_B - t_M}{(t_R)_A - t_M} \tag{30.21}$$

En la sección 31E.7 se muestra la manera en la que la retención y los factores de selectividad influyen en la resolución de la columna.

31E.5 Ensanchamiento de banda y eficiencia de la columna

La cantidad de ensanchamiento de banda que ocurre a medida que el soluto pasa a través de una columna cromatográfica afecta de modo importante la eficiencia de la columna. Antes de definir en términos cuantitativos la eficiencia de la columna, se examinarán las razones por las que las bandas se vuelven más anchas a medida que se mueven hacia abajo de una columna.

Teoría de la velocidad de una cromatografía

La **teoría de la velocidad** de una cromatografía describe en términos cuantitativos las formas y anchos de las bandas de elución, basándose sobre un mecanismo de trayectoria aleatoria para la migración de las moléculas a través de una columna. Una discusión detallada sobre la teoría de la velocidad está fuera del alcance de este texto. Sin embargo, se dará un panorama cuantitativo de por qué las bandas se ensanchan y sobre qué variables mejoran la eficiencia de una columna.[10]

[10]Para mayor información véase J. C. Giddings, *Unified Separation Science*, Nueva York, 1991, pp. 94-96.

Si se examinan los cromatogramas mostrados en este capítulo y en el siguiente, se puede ver que los picos de elución son muy similares a las curvas de la distribución gaussiana, o de error normal, discutidas en los capítulos 6 y 7. Como se muestra en la sección 6A.2, las curvas de error normal se racionalizan suponiendo que la incertidumbre asociada con cualquier medida individual es la suma de un número mucho más grande de incertidumbres pequeñas, indetectables individualmente y aleatorias, cada una de las cuales tiene la misma probabilidad de ser positiva o negativa. De manera similar, la forma gaussiana típica de una banda cromatográfica puede atribuirse a la combinación aditiva de los movimientos aleatorios de varias moléculas a medida que se desplazan a través de la columna. Se supone en la discusión siguiente que una zona estrecha ha sido introducida de tal manera que el ancho de inyección no es el factor limitante para determinar el ancho global de la banda que se eluye. Es importante darse cuenta de que los anchos de las bandas que eluyen nunca pueden ser *más estrechos* que el ancho en la zona de inyección.

Considere una sola molécula mientras experimenta miles de transferencias entre las fases estacionaria y móvil durante la elución. El tiempo de residencia en cualquiera de las dos fases es muy irregular. La transferencia de una fase a la otra requiere energía, y la molécula debe adquirir de su entorno esa energía. Por lo tanto, el tiempo de residencia en una fase dada puede ser muy breve después de unas transferencias y relativamente grande después de otras. Recuerde que el movimiento a través de la columna puede ocurrir *solo cuando la molécula está en la fase móvil*. Como resultado, ciertas partículas viajan rápidamente en virtud de su inclusión accidental en la fase móvil durante la mayor parte del tiempo, mientras que otras se retrasan porque suelen quedar incorporadas en la fase estacionaria durante un tiempo mayor que el promedio. El resultado de estos procesos individuales aleatorios es la dispersión simétrica de las velocidades alrededor del valor medio, que representa el comportamiento de la molécula de analito promedio.

Como se muestra en la **figura 31.10**, algunos picos cromatográficos son no ideales y muestran **colas** o **frentes**. En el primer caso, la cola del pico, que aparece a la derecha en el cromatograma, desciende con suavidad, mientras que el frente es escarpado. Cuando aparecen frentes, ocurre lo contrario. Una causa común de la formación de colas o de frentes es una constante de distribución que varía con la concentración. Los frentes también pueden surgir cuando la cantidad de muestra introducida a una columna es muy grande. Las distorsiones de este tipo son indeseables debido a que conducen a separaciones deficientes y a tiempos de elución menos reproducibles. En la siguiente discusión, se supone que la formación de colas y de frentes es mínima.

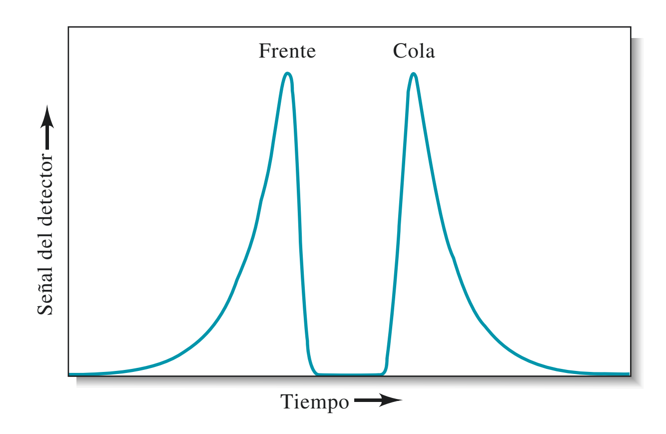


Figura 31.10 Ilustración de la formación de frentes y de colas en picos cromatográficos.

Descripción cuantitativa de la eficiencia de una columna

Dos términos relacionados se utilizan ampliamente como mediciones cuantitativas de la eficiencia de una columna cromatográfica: 1) la **altura de plato**, H, y 2) el **número de platos**, o el **número de platos teóricos**, N. Los dos se relacionan por medio de la ecuación

$$N = \frac{L}{H} \tag{30.22}$$

donde L es la longitud (generalmente en centímetros) del empacamiento de la columna. La eficiencia de las columnas cromatográficas se incrementa a medida que el número de platos N aumenta y conforme la altura de plato H se reduce. Se encuentran enormes diferencias en las eficiencias de las columnas como resultado de las diferencias en los tipos de columna y de fases estacionarias. Las eficiencias en términos del número de platos pueden variar desde unos cientos hasta varios miles, mientras que las alturas de plato en el intervalo de unas cuantas décimas a unas milésimas de centímetro o menos no son poco comunes.

En la sección 6B.2 se mencionó que la amplitud de una curva gaussiana se describe con la desviación estándar σ y la varianza σ^2. Debido a que las bandas cromatográficas suelen ser de tipo gaussiano y debido a que la eficiencia de una columna está reflejada en la amplitud de los picos cromatográficos, la varianza por unidad de longitud de columna es utilizada por muchos cromatógrafos como medida de la eficiencia de la columna. Esto significa que la eficiencia de la columna H está definida como

$$H = \frac{\sigma^2}{L} \tag{30.23}$$

Esta definición de la eficiencia de la columna está ilustrada en la **figura 31.11**, que muestra una columna que tiene un empacamiento con L cm de longitud (figura 31.11*a*) y una gráfica (figura 31.11*b*) que muestra la distribución de las moléculas a lo largo de la longitud de la columna al momento en el que el pico del analito alcanza el final del empacamiento (esto es, en el tiempo de retención). La curva es gaussiana, y las localizaciones de $L + 1\sigma$ y $L - 1\sigma$ están indicadas como líneas punteadas verticales. Note que L tiene unidades de centímetros y σ^2 tiene unidades de centímetros al cuadrado. Por lo tanto, H representa una distancia lineal en centímetros (ecuación 31.23). De hecho, se puede pensar que la altura de plato es la longitud de la columna que contiene una fracción del analito que se encuentra entre L y $L - \sigma$. Debido a que el área bajo una curva de error normal limitada por σ es aproximadamente 68% del área total (página 101), la altura de plato, según la definición, contiene 34% del analito.

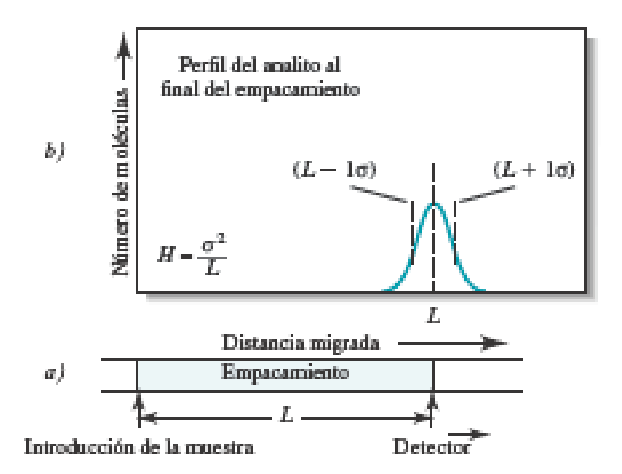


Figura 31.11 Definición de la altura de plato $H = \sigma^2/L$. En *a)*, la longitud de la columna se observa como la distancia entre el punto de introducción de la muestra al detector. En *b)* se representa la distribución gaussiana de las moléculas de la muestra.

ARTÍCULO 31.3

¿De dónde provienen los conceptos de *plato* y *altura de plato*?

El Premio Nobel del año 1952 fue concedido a los ingleses A. J. P. Martin y R. L. M. Synge por su trabajo en el desarrollo de la cromatografía moderna. En sus estudios teóricos, adaptaron un modelo que se desarrolló primero a principios de la década de 1920 para describir separaciones en columnas de destilación fraccionada. Las columnas de fraccionamiento, que fueron utilizadas por primera vez en la industria del petróleo para separar a los hidrocarburos cercanamente relacionados, consiste en numerosos platos de cubierta de burbuja interconectados (véase la figura 31A.2) en los cuales se establece un equilibrio vapor-líquido cuando la columna se opera bajo condiciones de reflujo.

Martin y Synge trataron la columna cromatográfica como si estuviera hecha de una serie de platos contiguos semejantes a los de cubierta de burbuja dentro de los cuales prevalecían las condiciones de equilibrio. Este modelo de plato explica de manera exitosa la forma gaussiana de los picos cromatográficos, así como los factores que ejercen una influencia sobre las diferencias en la velocidad de migración de los solutos. Sin embargo, el modelo de platos no explica adecuadamente el ensanchamiento de zona debido al supuesto básico de que las condiciones de equilibrio prevalecen a lo largo de toda la columna durante la elución. Ese supuesto nunca puede ser válido en el estado dinámico de una columna cromatográfica, donde las fases se rebasan una a la otra lo suficientemente rápido para impedir que haya tiempo suficiente para el equilibrio.

Debido a que el modelo de platos no es una representación muy buena de una columna cromatográfica, le sugerimos 1) evitar relacionar un significado especial con los términos *plato* y *altura de plato* y 2) ver que estos términos utilizados como manera de designar la eficiencia de la columna solo se mantienen por razones históricas, y no debido a que tengan algún significado físico. Desafortunadamente, estos términos están tan arraigados en la bibliografía cromatográfica que reemplazarlos por términos más apropiados parece poco probable, al menos en un futuro cercano.

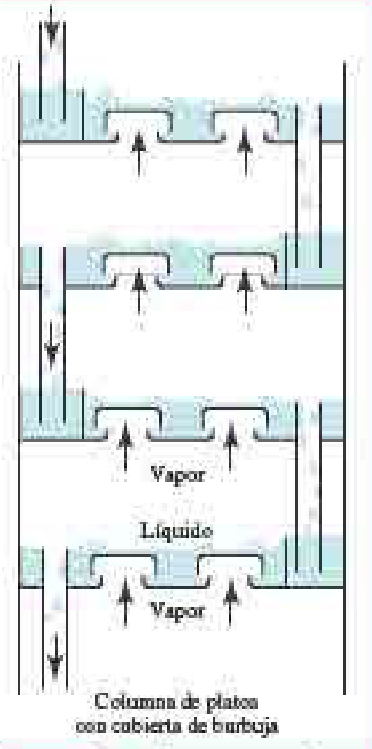


Figura 31A.2 Platos en una columna de fraccionamiento.

Determinación del número de platos en una columna

El número de platos teóricos, N, y la altura de plato, H, son ampliamente utilizados en la bibliografía química y por los fabricantes de instrumentos como una medida del desempeño de una columna. La figura 31.12 muestra cómo se puede determinar N a partir de un cromatograma. En la figura se miden el tiempo de retención de un pico t_R y el ancho del pico en su base W (en unidades de tiempo). Se puede demostrar (véase el artículo 31.4) que el número de platos puede calcularse posteriormente mediante la relación

$$N = 16\left(\frac{t_R}{W}\right)^2 \qquad (31.24)^{11}$$

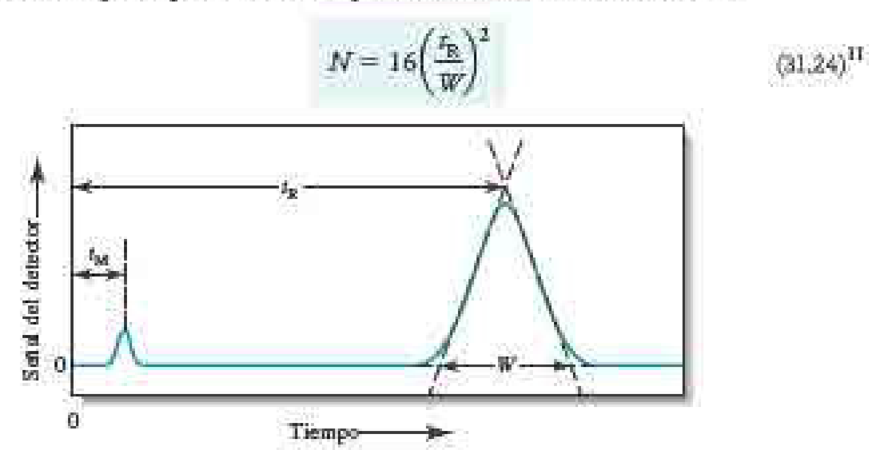


Figura 31.12 Determinación del número de platos $N = 16\left(\frac{t_R}{W}\right)^2$.

[11] Muchos sistemas de datos cromatográficos reportan el ancho a la altura media, $W_{1/2}$, en cuyo caso $N = 5.54\,(t_R/W_{1/2})^2$.

ARTÍCULO 31.4

Derivación de la ecuación 31.24

La varianza del pico mostrado en la figura 31.12 tiene unidades de segundos al cuadrado debido a que el eje *x* representa al tiempo en segundos (o, en ocasiones, en minutos). Esta varianza basada sobre el tiempo se suele designar como τ^2 para distinguirla de σ^2, que tiene unidades de centímetros al cuadrado. Las dos desviaciones estándar τ y σ están relacionadas por medio de la ecuación

$$\tau = \frac{\sigma}{L/t_R} \tag{30.25}$$

donde L/t_R es la velocidad lineal promedio del soluto en centímetros por segundo.

La figura 31.12 ilustra un método para aproximar τ a partir de un cromatograma experimental. Las tangentes en los puntos de inflexión a ambos lados del pico cromatográfico se extienden para formar un triángulo con la línea de base. Se puede demostrar que el área de este triángulo es de aproximadamente 96% del área total bajo el pico. En la sección 6B.2, se demostró que aproximadamente 96% del área bajo un pico gaussiano está incluida dentro de más o menos dos desviaciones estándar ($\pm 2\sigma$) de su máximo. Por lo tanto, las intersecciones mostradas en la figura 31.12 ocurren a aproximadamente $\pm 2\tau$ del máximo, y $W = 4\tau$, donde W es la magnitud de la base del triángulo. Al sustituir esta relación en la ecuación 31.25 y después de reordenar, se obtiene

$$\sigma = \frac{LW}{4t_R}$$

Cuando σ de esta ecuación se sustituye en la ecuación 3.23, se obtiene

$$H = \frac{LW^2}{16t_R^2} \tag{30.26}$$

Para obtener N, se sustituye en la ecuación 31.22 y se reordena, lo que da

$$N = 16\left(\frac{t_R}{W}\right)^2$$

Por lo tanto, N se puede calcular a partir de dos mediciones de tiempo: t_R y W. Para obtener H, la longitud del empacamiento de la columna L también debe conocerse.

31E.6 Variables que afectan a la eficiencia de la columna

El ensanchamiento de banda refleja una pérdida en la eficiencia de la columna. Cuanto más lenta sea la velocidad de los procesos de transferencia de masas que ocurren mientras un soluto migra a través de la columna, tanto más ancha será la banda que sale de la columna. Algunas de las variables que afectan a las velocidades de transferencia de masas pueden ser controladas y explotadas para mejorar las separaciones. La **tabla 31.5** enlista las variables más importantes.

Efecto de la velocidad del flujo de la fase móvil

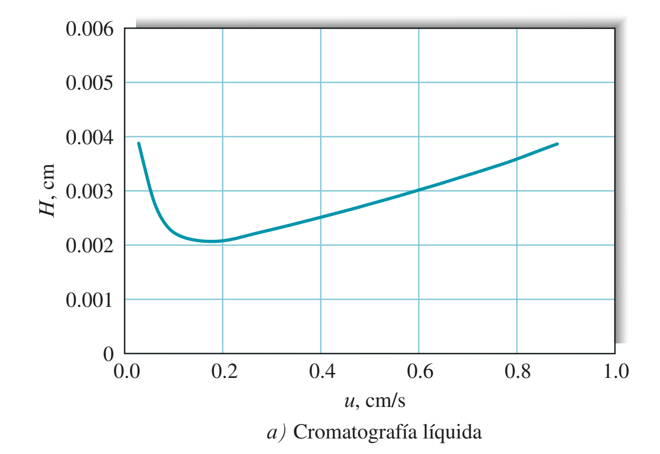
El grado de ensanchamiento de la banda depende del tiempo en el que la fase móvil está en contacto con la fase estacionaria, que a su vez depende de la velocidad del flujo de la fase móvil. Por esta razón, los estudios sobre la eficiencia se han llevado a cabo

TABLA 31.5

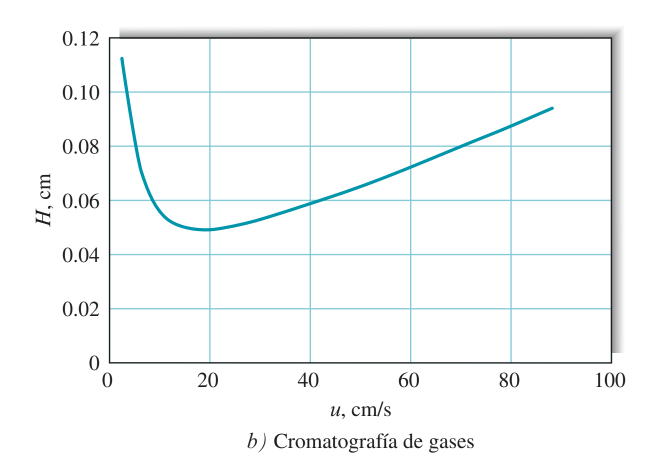
Variables que influyen en la eficiencia de columna

Variable	Símbolo	Unidades comunes
Velocidad lineal de la fase móvil	u	cm s^{-1}
Coeficiente de difusión en la fase móvil*	D_M	$cm^2\ s^{-1}$
Coeficiente de difusión en la fase estacionaria*	D_S	$cm^2\ s^{-1}$
Factor de retención (ecuación 31.18)	k	sin unidades
Diámetro de las partículas empacadas	d_p	cm
Grosor de la cubierta de líquido en la fase estacionaria	d_f	cm

*Aumenta a medida que la temperatura se incrementa y la viscosidad disminuye



a) Cromatografía líquida



b) Cromatografía de gases

Figura 31.13 Efecto de la velocidad del flujo de la fase móvil en la altura de plato para *a)* la cromatografía líquida y para *b)* la cromatografía de gases.

determinando H (con ayuda de la ecuación 31.26) en función de la velocidad de la fase móvil. Las gráficas para la cromatografía líquida y para la cromatografía de gases mostradas en la **figura 31.13** son típicas para los datos obtenidos en dichos estudios. Mientras que ambas muestran un mínimo en H (o un máximo en la eficiencia) a bajas velocidades del flujo lineales, el mínimo para la cromatografía líquida suele ocurrir a velocidades del flujo que están muy por debajo de las velocidades del flujo para la cromatografía de gases. Comúnmente estas velocidades de flujo son tan bajas que el mínimo en H no se observa para la cromatografía líquida en condiciones normales de operación.

Por lo general, los cromatogramas líquidos se obtienen a velocidades de flujo lineal menores que para los cromatogramas de gases. También, como se muestra en la figura 31.13, las alturas de plato para las columnas de la cromatografía líquida son más pequeñas por un

La **velocidad del flujo lineal** y la **velocidad del flujo volumétrico** son dos cantidades distintas pero relacionadas. Recuerde que la velocidad del flujo lineal está relacionada con la velocidad del flujo volumétrico por medio del área transversal y la porosidad (columna empacada) de la columna (ecuaciones 31.12 y 31.13).

orden de magnitud o menos que las que se utilizan en las columnas de la cromatografía de gases. Compensando esta ventaja está el hecho de que es impráctico utilizar columnas de cromatografía líquida que sean mayores de 25 a 50 cm, ya que ocurren grandes caídas de la presión. En comparación, las columnas que se utilizan en la cromatografía de gases pueden tener 50 m o más de longitud. Como resultado, el número de platos total y, por lo tanto, la eficiencia global de la columna, suelen ser superiores con las columnas de la cromatografía de gases.

Teoría del ensanchamiento de bandas

Los investigadores han dedicado muchos esfuerzos teóricos y experimentales para desarrollar relaciones cuantitativas que describan los efectos de las variables experimentales enlistadas en la tabla 31.5 sobre las alturas de plato para varios tipos de columnas. Aproximadamente una docena o más de expresiones para calcular la altura de plato han sido propuestas y aplicadas con diferentes niveles de éxito. Ninguno de estos modelos es adecuado por completo para explicar las complejas interacciones físicas y efectos que llevan al ensanchamiento de zona y, por lo tanto, disminuyen las eficiencias de la columna. Algunas de las ecuaciones, aunque son imperfectas, han sido muy útiles para señalar la dirección que se debe seguir para mejorar el desempeño de las columnas. Una de estas ecuaciones se presenta a continuación.

La eficiencia de las columnas de la cromatografía capilar y de las columnas empacadas para cromatografía a bajas velocidades de flujo se puede aproximar por medio de la expresión

$$H = \frac{B}{u} + C_S u + C_M u \tag{30.27}$$

donde H es la altura de plato en centímetros y u es la velocidad lineal de la fase móvil en centímetros por segundo.[12] La cantidad B es el **coeficiente de difusión longitudinal**, mientras que C_S y C_M son los coeficientes de transferencia de masa para las fases estacionaria y móvil, respectivamente.

A altas velocidades del flujo en columnas empacadas donde los efectos del flujo dominan la difusión, la eficiencia se puede aproximar por

$$H = A + \frac{B}{u} + C_S u \tag{30.28}$$

Estudios teóricos sobre el ensanchamiento de banda llevados a cabo a principios de la década de 1950 por ingenieros químicos holandeses llevaron a la formulación de la ecuación de van Deemter, que puede escribirse de la siguiente manera

$$H = A + B/u + Cu$$

donde las constantes A, B y C son los coeficientes del efecto de la trayectoria múltiple, de la difusión longitudinal y de la transferencia de masas, respectivamente. Hoy en día se considera que la ecuación de van Deemter es apropiada solo para columnas empacadas a altas velocidades de flujo. Para otros casos, la ecuación 31.27 suele ser una mejor descripción.

El término de difusión longitudinal, B/u. La difusión es un proceso en el que las especies químicas migran desde la parte concentrada de un medio hacia una región más diluida. La velocidad de la migración es proporcional a la diferencia de concentración entre las regiones y al **coeficiente de difusión** D_M de las especies químicas. Este último, que es una medida de la movilidad de una sustancia en un medio dado, es una constante para una especie química dada igual a la velocidad de la migración bajo un gradiente de concentración unitario.

En cromatografía, la difusión longitudinal trae como resultado la migración de un soluto desde el centro concentrado de una banda hacia las regiones más diluidas a ambos lados (esto es, hacia adelante y al lado opuesto a la dirección del flujo). La difusión longitudinal es una fuente común de ensanchamiento de banda en la cromatografía de gases, donde la velocidad a la que se difunden las moléculas es alta. El fenómeno tiene poca importancia en la cromatografía líquida, donde las velocidades de difusión son mucho más pequeñas. La magnitud del término B en la ecuación 31.27 está determinada en gran

[12] S. J. Hawkes, *J. Chem. Educ.*, 1983, *60*, 393, DOI:10.1021/ed060p393.

medida por el coeficiente de difusión D_M del analito en la fase móvil y es directamente proporcional a esta constante.

Como lo muestra la ecuación 31.27, la contribución de la difusión longitudinal a la altura de plato es inversamente proporcional a la velocidad lineal del eluyente. Dicha relación no es de sorprender si se toma en cuenta que el analito está en la columna por un periodo más breve cuando la velocidad de flujo es alta. Por lo tanto, la difusión desde el centro de la banda hacia los dos extremos tiene menos tiempo para ocurrir.

Las disminuciones iniciales en H mostradas en ambas curvas de la figura 31.13 son el resultado directo de la difusión longitudinal. Note que el efecto es mucho menos pronunciado en la cromatografía líquida debido a las velocidades de difusión más bajas en la fase móvil líquida. La llamativa diferencia entre las alturas de plato mostradas por las dos curvas en la figura 31.12 también se puede explicar considerando las velocidades relativas de difusión longitudinal en las dos fases móviles. En otras palabras, los coeficientes de difusión en medios gaseosos son de órdenes de magnitud mayores que en medios líquidos. Por lo tanto, el ensanchamiento de bandas ocurre en mayor medida en la cromatografía de gases que en la cromatografía líquida.

❮ Los coeficientes de difusión para los gases suelen ser aproximadamente 1000 veces más grandes que los coeficientes de difusión para los líquidos.

El término de transferencia de masas en la fase estacionaria, $C_S u$. Cuando la fase estacionaria es un líquido inmovilizado, el coeficiente de transferencia de masa es directamente proporcional al cuadrado del grosor de la película sobre las partículas de soporte, d_f^2, y es inversamente proporcional al coeficiente de difusión, D_S, el soluto en la película. Para entender estos efectos es suficiente con darse cuenta que ambas cantidades reducen la frecuencia promedio a la que las moléculas del analito alcanzan la interfaz donde la transferencia a la fase móvil puede ocurrir. Esto es, con películas gruesas, las moléculas deben viajar en promedio más lejos para alcanzar la superficie y, con coeficientes de difusión más pequeños, deben viajar más lento. El resultado es una velocidad de transferencia de masa menor y un incremento en la altura de plato.

Cuando la fase estacionaria es una superficie sólida, el coeficiente de transferencia de masa C_S es directamente proporcional al tiempo requerido para que una especie química sea adsorbida o desorbida, lo que a su vez es inversamente proporcional a la constante de velocidad de primer orden para los procesos.

El término de transferencia de masas en la fase móvil, $C_M u$. Los procesos de transferencia de masas que ocurren en la fase móvil son lo suficientemente complejos para evitar que se tenga una descripción cuantitativa completa de los mismos. Por otro lado, se tiene una buena comprensión cualitativa sobre las variables que afectan al ensanchamiento de zona por esta causa, y esta comprensión ha llevado a grandes mejoras en todos los tipos de columnas cromatográficas.

Se sabe que el coeficiente de transferencia de masa en la fase móvil C_M es inversamente proporcional al coeficiente de difusión del analito en la fase móvil D_M. Para columnas empacadas, C_M es proporcional al cuadrado del diámetro de la partícula del material que se utiliza para empacar, d_p^2. Para columnas capilares, C_M es proporcional al cuadrado del diámetro de la columna, d_c^2, y es una función de la velocidad del flujo.

La contribución de la transferencia de masas en la fase móvil a la altura del plato es el producto del coeficiente de transferencia de masas C_M (que está en función de la velocidad del disolvente), así como de la velocidad del disolvente por sí misma. Por lo tanto, la contribución neta a la altura del plato no es lineal en u (véase la curva marcada como $C_M u$ en la figura 31.15), pero depende de modo complejo de la velocidad del disolvente.

El ensanchamiento de zona en la fase móvil se debe en parte a la multitud de trayectorias por las que una molécula (o ion) pasa a través de una columna empacada. Como se muestra en la **figura 31.14**, las longitudes de estas trayectorias pueden diferir de manera importante. Esta diferencia significa que los tiempos de residencia en la columna para

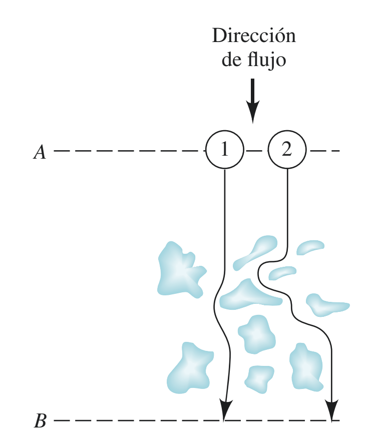


Figura 31.14 Trayectorias típicas de dos moléculas durante la elución. Note que la distancia recorrida por la molécula 2 es más larga que la distancia recorrida por la molécula 1. Por lo tanto, la molécula 2 llegará a B después que la molécula 1.

moléculas de la misma especie química varía. Las moléculas del soluto alcanzan después el final de la columna en un intervalo de tiempo, lo que lleva al ensanchamiento de banda. Este efecto de trayectorias múltiples, que en ocasiones es llamado **difusión turbulenta**, sería independiente de la velocidad del disolvente si no fuera parcialmente compensado por difusión ordinaria, lo que resulta en la transferencia de moléculas desde una corriente que sigue una trayectoria hacia una corriente que sigue una trayectoria distinta. Si la velocidad del flujo es muy baja, ocurrirá un gran número de estas transferencias, y cada molécula en su movimiento hacia abajo de la columna seguirá numerosas trayectorias de flujo, pasando un tiempo breve en cada una. Como resultado, la velocidad a la que cada molécula se mueve hacia abajo de la columna tiende a acercarse al promedio. Por lo tanto, a bajas velocidades de la fase móvil, las moléculas no se dispersan de manera significativa por el efecto de las trayectorias múltiples. A velocidades moderadas o altas, sin embargo, no hay suficiente tiempo para que la difusión alcance su valor medio, y se observa el ensanchamiento de banda debido a diferentes longitudes de trayectoria. A velocidades suficientemente rápidas, el efecto de difusión aparente se vuelve independiente de la velocidad del flujo.

Las trayectorias para la fase móvil a través de la columna son numerosas y pueden tener longitudes distintas.

Al efecto de difusión aparente se suma otro que surge de las porciones estancadas de la fase móvil que son retenidas en la fase estacionaria; por lo tanto, cuando un sólido sirve como fase estacionaria, sus poros se llenan con volúmenes estáticos de fase móvil. Las moléculas del soluto deben difundirse entonces a través de estas porciones estancadas antes de que pueda ocurrir la transferencia entre la porción de la fase móvil que se mueve y la fase estacionaria. Esta situación no solo se aplica a las fases estacionarias sólidas, sino también a las fases estacionarias líquidas inmovilizadas en sólidos porosos debido a que el líquido inmovilizado no siempre llena completamente los poros.

Las porciones estancadas de disolvente contribuyen a incrementos en H.

La presencia de porciones estancadas de fase móvil retrasa el proceso de intercambio y da como resultado un aumento en la altura de plato que es directamente proporcional a la velocidad de la fase móvil e inversamente proporcional al coeficiente de difusión para el soluto en la fase móvil. Así pues, un incremento del tamaño de las partículas redunda en un incremento del volumen interno.

Efecto de la velocidad de la fase móvil sobre los términos en la ecuación 31.27. La **figura 31.15** muestra la variación en los tres términos en la ecuación 31.27 en función de la velocidad de la fase móvil. La curva superior es la suma de estos efectos. Note que hay una velocidad del flujo óptica a la que la altura del plato es mínima y la eficiencia de separación es máxima.

Resumen de los métodos para reducir el ensanchamiento de banda. Para las columnas empacadas, una variable que afecta la eficiencia de la columna es el diámetro de las partículas que componen el empacamiento. Para columnas capilares, el diámetro de la columna es una variable importante. El efecto del diámetro de la partícula se demuestra en los datos mostrados en la **figura 31.16** para una cromatografía de gases.

Para columnas empacadas, el ensanchamiento de banda se minimiza utilizando partículas de diámetro pequeño. Para columnas capilares, los diámetros de columna pequeños reducen el ensanchamiento de banda.

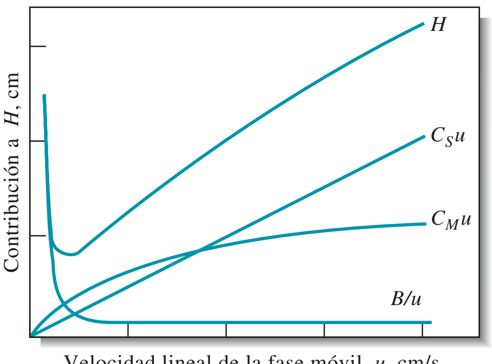


Figura 31.15 Contribución de varios términos de transferencia de masas a la altura de plato. $C_S u$ surge de la velocidad de transferencia de masas desde la fase estacionaria y hacia ella, $C_M u$ proviene de una limitación en la velocidad de transferencia de masas en la fase móvil y B/u está asociada con la difusión longitudinal.

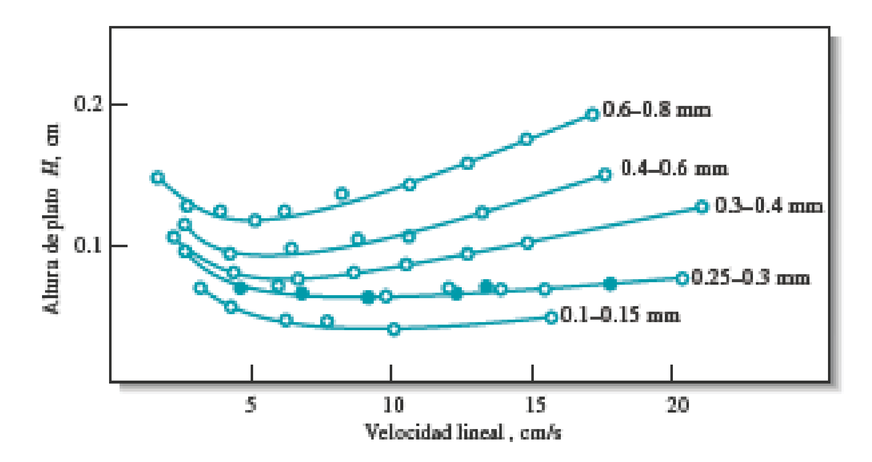


Figura 31.16 Efecto del tamaño de la partícula sobre la altura de plato para una columna empacada para la cromatografía de gases. Los números a la derecha de cada curva son los diámetros de la partícula. (De J. Boheman y J. H. Purnell, en *Gas Cromatography, 1958*, D. H. Desty, Ed., Nueva York: Academic Press, 1958.)

Una gráfica similar para una cromatografía líquida se muestra en la figura 33.1. Para aprovechar el efecto del diámetro de la columna, en años recientes se han utilizado columnas cada vez más estrechas.

Con fases móviles gaseosas, la velocidad de difusión longitudinal se puede reducir apreciablemente al disminuir la temperatura y, por lo tanto, el coeficiente de difusión. Como resultado se obtienen alturas de plato más pequeñas a temperaturas más bajas. Este efecto suele pasar desapercibido en la cromatografía líquida debido a que la difusión es lo suficientemente lenta para que el término de difusión longitudinal tenga poco efecto en la altura de plato global. Con fases estacionarias líquidas, el grosor de la capa de líquido adsorbido se debe minimizar dado que C_S en la ecuación 31.27 es proporcional al cuadrado de esta variable.

❮ El coeficiente de difusión D_M tiene un efecto mayor en la cromatografía de gases que en la cromatografía líquida.

31E.7 Resolución de la columna

La **resolución**, R_s, de una columna nos indica cuán separadas están dos bandas en relación con su anchura. La resolución proporciona una medida cuantitativa de la capacidad de la columna para separar dos analitos. La importancia de este término se ilustra en la figura 31.17, que muestra los cromatogramas para las especies químicas A y B en tres columnas con diferentes poderes de resolución. La resolución de cada columna se define como

La resolución de una columna cromatográfica es una medida cuantitativa de su habilidad para separar a los analitos A y B.

$$R_s = \frac{\Delta Z}{\dfrac{W_A}{2} + \dfrac{W_B}{2}} = \frac{2\Delta Z}{W_A + W_B} = \frac{2\left[(t_R)_B - (t_R)_A\right]}{W_A + W_B} \qquad (30.29)$$

donde todas las condiciones el lado derecho están definidas en la figura.

Es evidente a partir de la figura 31.17 que una resolución de 1.5 es suficiente para completar la separación de A y B, pero una resolución de 0.75 no lo es. A una resolución de 1.0, la zona A contiene aproximadamente 4% de B, y la zona B contiene cerca de 4% de A. A una resolución de 1.5, ese traslape es de aproximadamente 0.3%. La resolución para una fase estacionaria dada puede mejorarse alargando la columna y, por lo tanto, incrementando el número de platos. Sin embargo, los platos añadidos producen un aumento en el tiempo requerido para separar los componentes.

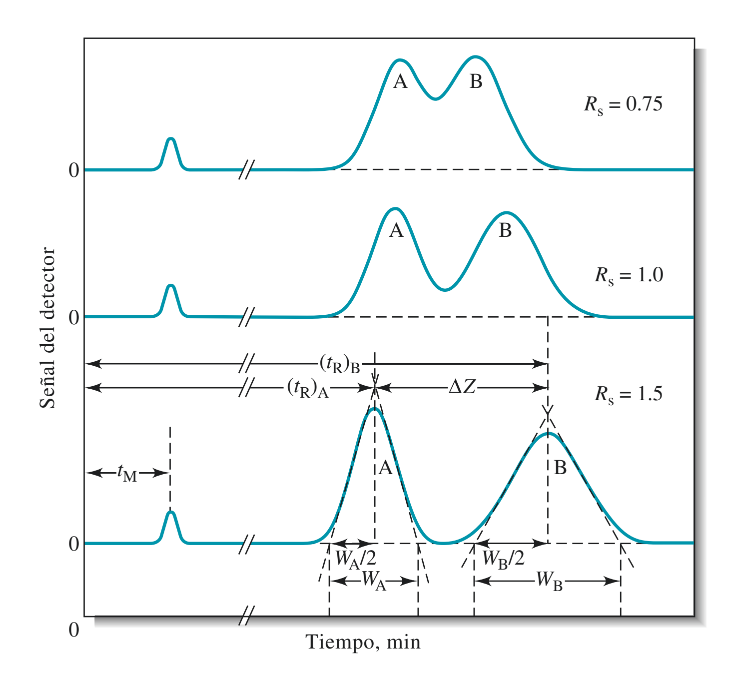


Figura 31.17 Separación en tres valores de resolución: $R_s = 2\Delta Z/(W_A + W_B)$.

Efecto del factor de retención y del factor de selectividad en la resolución

Se puede derivar una ecuación sumamente útil que relaciona la resolución de una columna con el número de platos que contiene, así como con los factores de retención y selectividad de un par de solutos en la columna. Por lo tanto, se puede demostrar[13] que para los dos solutos A y B en la figura 31.17 la resolución está dada por la ecuación

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4}\left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)\left(\frac{k_B}{1 + k_B}\right) \tag{30.30}$$

donde k_B es el factor de retención de la especie química que se mueve más lentamente y α es el factor de selectividad. Esta ecuación puede reordenarse para mostrar el número de platos que se necesitan para conseguir una resolución específica:

$$N = 16R_s^2\left(\frac{\alpha}{\alpha - 1}\right)^2\left(\frac{1 + k_B}{k_B}\right)^2 \tag{30.31}$$

Efecto de la resolución sobre el tiempo de retención

Como se mencionó previamente, el propósito de la cromatografía es obtener la resolución lo más alta posible en el lapso más breve. Por desgracia, estos propósitos tienden a ser incompatibles y por lo general se necesita escoger uno de ellos. El tiempo $(t_R)_B$ requerido para eluir con una resolución de R_s las dos especies químicas en la figura 31.17 está dado por

$$(t_R)_B = \frac{16R_s^2 H}{u}\left(\frac{\alpha}{\alpha - 1}\right)^2\frac{(1 + k_B)^3}{(k_B)^2} \tag{30.32}$$

donde u es la velocidad lineal de la fase móvil.

[13]Véase D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6a. ed., Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007, pp. 776-777.

EJEMPLO 31.2

Las sustancias A y B tiene tiempos de retención de 16.40 y 17.63 min, respectivamente, en una columna de 30.0 cm. Una especie química no retenida pasa a través de la columna en 1.30 min. Los anchos de los picos (en la base) para A y B son de 1.11 y 1.21 min, respectivamente. Calcule *a)* la resolución de la columna, *b)* el número de platos promedio en la columna, *c)* la altura de plato, *d)* la longitud de la columna necesaria para conseguir una resolución de 1.5 y *e)* el tiempo requerido para eluir la sustancia B en la columna que tiene un valor de R_s de 1.5.

Solución

a) Utilizando la ecuación 31.29, se encuentra

$$R_s = \frac{2(17.63 - 16.40)}{1.11 + 1.21} = 1.06$$

b) La ecuación 31.24 permite calcular N:

$$N = 16\left(\frac{16.40}{1.11}\right)^2 = 3493 \qquad \text{y} \qquad N = 16\left(\frac{17.63}{1.21}\right)^2 = 3397$$

$$N_{avg} = \frac{3493 + 3397}{2} = 3445$$

c) $H = \dfrac{L}{N} = \dfrac{30.0}{3445} = 8.7 \times 10^{-3}$ cm

d) Las cantidades de k y α no cambian de manera significativa con el aumento de N y L. Por lo tanto, al sustituir N_1 y N_2 en la ecuación 31.30 y dividir una de las ecuaciones resultantes entre la otra, se obtiene

$$\frac{(R_s)_1}{(R_s)_2} = \frac{\sqrt{N_1}}{\sqrt{N_2}}$$

donde los subíndices 1 y 2 se refieren a las columna original y a la más larga, respectivamente. Al sustituir los valores adecuados de N_1, $(R_s)_1$, y $(R_s)_2$, se obtiene

$$\frac{1.06}{1.5} = \frac{\sqrt{3445}}{\sqrt{N_2}}$$

$$N_2 = 3445\left(\frac{1.5}{1.06}\right)^2 = 6.9 \times 10^3$$

Pero

$$L = NH = 6.9 \times 10^3 \times 8.7 \times 10^{-3} = 60 \text{ cm}$$

e) Sustituyendo $(R_s)_1$ y $(R_s)_2$ en la ecuación 31.32 y dividiendo, se obtiene

$$\frac{(t_R)_1}{(t_R)_2} = \frac{(R_s)_1^2}{(R_s)_2^2} = \frac{17.63}{(t_R)_2} = \frac{(1.06)^2}{(1.5)^2}$$

$$(t_R)_2 = 35 \text{ min}$$

Por lo tanto, para obtener la resolución mejorada, el largo de la columna y, en consecuencia, el tiempo de separación necesitan duplicarse.

Técnicas de optimización

La ecuación 31.30 y la 31.32 sirven como guía para escoger las condiciones que llevan a un grado de resolución deseado con una pérdida mínima de tiempo. Cada ecuación está formada de tres partes. La primera parte describe la eficiencia de la columna en términos de $\sqrt{N}$ o H. La segunda, que es el cociente que contiene α, es un término de selectividad que depende de las propiedades de los dos solutos. La tercera parte es el término del factor de retención, que es el cociente que contiene k_B, término que depende de las propiedades tanto del soluto como de la columna.

Variación en la altura de plato. Como se muestra con la ecuación 31.30, la resolución de una columna mejora a media que la raíz cuadrada del número de platos aumenta. El ejemplo 31.2*e* muestra, sin embargo, que aumentar el número de platos no surte ningún efecto en términos de tiempo, a menos que el aumento se consiga reduciendo la altura de plato y no aumentando la longitud de la columna.

Los métodos para minimizar la altura de plato, discutidos en la sección 31E.6, incluyen la reducción del tamaño de la partícula del material de empacamiento, el diámetro de la columna y el grosor de la película líquida. Optimizar la velocidad del flujo de la fase móvil también es útil.

Variación en el factor de retención. Comúnmente, una separación se puede mejorar de manera significativa mediante la manipulación del factor de retención k_B. El aumento en k_B por lo general mejora la resolución (pero a expensas del tiempo de elución). Para determinar el intervalo óptimo para k_B, es conveniente escribir la ecuación 31.30 en la forma

$$R_s = Q\left(\frac{k_B}{1 + k_B}\right)$$

y la ecuación 31.32 como

$$(t_R)_B = Q'\left(\frac{(1 + k_B)^3}{(k_B)^2}\right)$$

donde Q *y* Q' contienen el resto de los términos en las dos ecuaciones. La figura 31.18 es una gráfica de R_s/Q y $(t_R)_B/Q'$ en función de k_B, suponiendo que Q *y* Q' permanecen aproximadamente constantes. Es claro que los valores de k_B más grandes que 10 deben evitarse debido a que provocan un aumento muy pequeño en la resolución, pero un aumento marcado en el tiempo requerido para las separaciones. El mínimo en la curva elución-tiempo ocurre a k_B 2. Por lo común, el valor óptimo de k_B cae en un intervalo de 1 a 5.

Usualmente, la manera más fácil de mejorar la resolución es optimizando k. Para las fases móviles gaseosas, k puede ser mejorada por cambios en la temperatura; para las fases móviles líquidas, los cambios en la composición del disolvente suelen permitir la manipulación

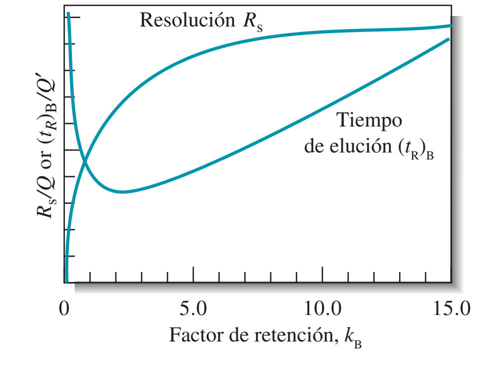


Figura 31.18 Efecto del factor de retención k_B en la resolución R_s y en el tiempo de elución $(t_R)_B$. Se supone que Q y Q' permanecen constantes con las variaciones de k_B.

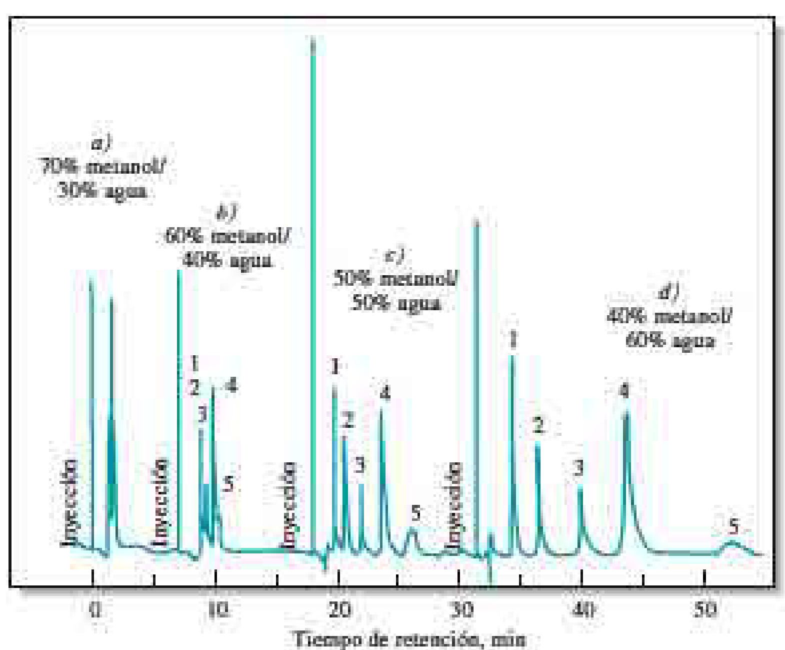
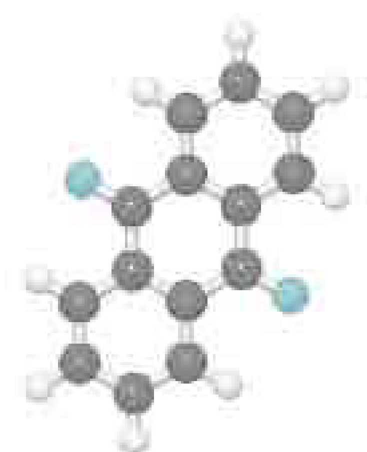


Figura 31.19 Efecto de la variación del disolvente en los cromatogramas. Los analitos son 1) 9,10-antraquinona; 2) 2-metil-9,10-antraquinona; 3) 2-etil-9,10-antraquinona; 4) 1,4-dimetil-9,10-antraquinona; y 5) 2-*t*-butil-9,10-antraquinona.

de *k* para producir mejores separaciones. Un ejemplo del efecto drástico que pueden provocar cambios relativamente simples en el disolvente está demostrado en la **figura 31.19**. En ésta, variaciones modestas en la relación metanol/agua convierten los cromatogramas insatisfactorios (*a* y *b*) a cromatogramas con picos bien separados para cada componente (*c* y *d*). Para la mayoría de los propósitos, el cromatograma mostrado en la parte *c* es mejor debido a que muestra una resolución adecuada en el tiempo mínimo. El factor de retención también es afectado por el grosor de la película de la fase estacionaria.



Modelo molecular de la 9,10-antraquinona.

Variación en el factor de selectividad. El optimizar *k* y aumentar *N* no es suficiente para producir una separación satisfactoria de los dos solutos en un tiempo razonable cuando α se aproxima a la unidad. Se debe buscar un medio para incrementar α mientras se mantiene *k* en el intervalo de 1 a 10. Hay por lo menos cuatro opciones disponibles. Estas opciones en orden decreciente de atractivo según lo determinan el potencial y conveniencia son 1) cambiar la composición de la fase móvil, 2) modificar la temperatura de la columna, 3) variar la composición de la fase estacionaria y 4) utilizar efectos químicos especiales.

Un ejemplo del uso de la primera opción ha sido reportado para la separación de anisol ($C_6H_5OCH_3$) y benceno.[14] Al utilizar una fase móvil que era una mezcla de 50% de agua y metanol, *k* fue de 4.5 para el anisol y de 4.7 para el benceno, mientras que α fue de 1.04 solamente. Al sustituir la fase móvil anterior con una fase móvil acuosa que contenía 37% de tetrahidrofurano se obtuvieron valores de *k* de 3.9 y 4.7 y un valor de α de 1.20. El traslape de picos fue significativo al utilizar el primer sistema de disolventes y fue despreciable al utilizar el segundo.

Un método menos conveniente, pero que suele ser muy efectivo para mejorar los valores de α mientras los valores de *k* se mantienen en su intervalo óptimo, es alterar la composición química de la fase estacionaria. Para aprovechar esta opción, muchos laboratorios que utilizan de manera frecuente la cromatografía tienen varias columnas que pueden ser intercambiadas con un mínimo esfuerzo.

Los incrementos en la temperatura suelen provocar aumentos en *k*, pero suelen tener un efecto mínimo en los valores de α en las cromatografías líquido-líquido y líquido-sólido.

[14] L. R. Snyder y J. J. Kirkland, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, 2a. ed., Nueva York: Wiley, 1979, p. 75.

En comparación con la cromatografía de intercambio iónico, los efectos de la temperatura pueden ser lo suficientemente grandes para hacer que el uso de esta opción valga la pena antes de pensar en cambiar el material con el que se empaca la columna.

Un método final para incrementar la resolución es incorporar especies químicas que formen complejos en la fase estacionaria o que sean capaces de interactuar con uno de los componentes de la muestra. Un ejemplo bien conocido ocurre cuando un adsorbente impregnado con una sal de plata es utilizado para mejorar la separación de olefinas. Esta mejora es el resultado de la formación de complejos entre los iones plata y los compuestos orgánicos insaturados.

Problema general de la elución

La **figura 31.20** muestra los cromatogramas hipotéticos para una mezcla de seis componentes formada por tres pares de componentes con constantes de distribución muy diferentes y, por lo tanto, con factores de retención muy diferentes también. En el cromatograma *a)*, se han ajustado las condiciones de tal manera que los factores de retención para los componentes 1 y 2 (k_1 y k_2) estén en el intervalo óptimo del 1 al 5. Sin embargo, los factores de los otros componentes son mucho mayores que los óptimos. Así, las bandas que corresponden a los componentes 5 y 6 aparecen solo después de que ha transcurrido un periodo muy largo; más aún, las bandas son tan anchas que pueden ser difíciles de identificar sin ambigüedad.

Como se muestra en el cromatograma *b)*, cambiar las condiciones para optimizar la separación de los componentes 5 y 6 provoca un amontonamiento en los picos de los primeros cuatro componentes a un grado al que su resolución no es satisfactoria. Sin embargo, en este caso el tiempo total de elución es ideal.

El fenómeno ilustrado en la figura 31.20 se presenta tan a menudo que se le ha dado un nombre: **problema general de la elución**. Una solución común para resolver este problema es cambiar las condiciones que determinan los valores de k mientras se está llevando a cabo la separación. Estos cambios se pueden efectuar de manera secuencial o de forma continua. Por lo tanto, para la mezcla en la figura 31.20, las condiciones iniciales podrían ser las que produjeron el cromatograma *a)*. Inmediatamente después de la elución de los componentes 1 y 2, las condiciones pueden cambiarse a aquellas que son óptimas para separar los componentes 3 y 4 (como en el cromatograma *c)*. Con la aparición de picos para estos componentes, la elución puede ser completada utilizando las condiciones para

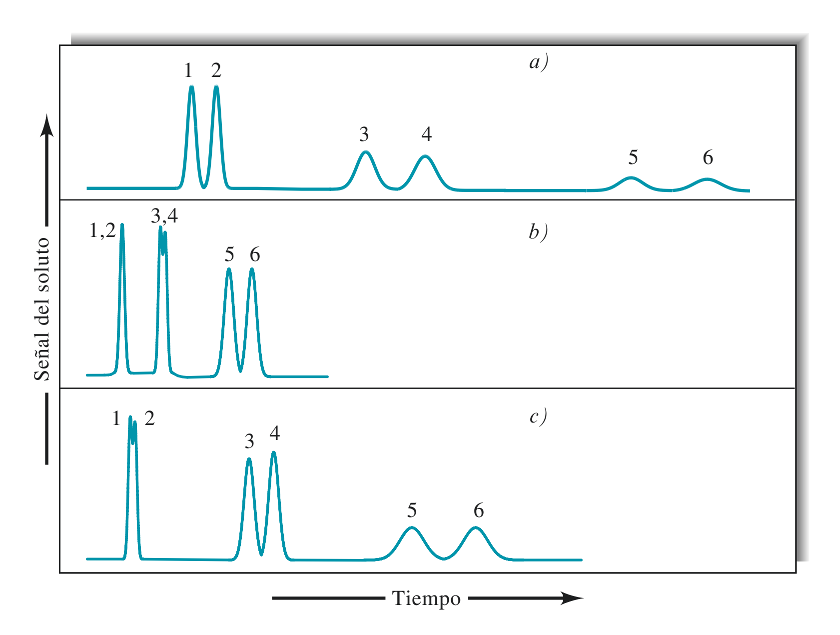


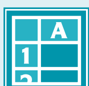
Figura 31.20 Problema general de la elución en la cromatografía.

producir el cromatograma *b)*. Generalmente un procedimiento así permite en el tiempo mínimo la separación adecuada de todos los componentes de una mezcla.

Para la cromatografía líquida, las variaciones en *k* se consiguen variando la composición de la fase móvil durante la elución. Dicho procedimiento se denomina **elución por gradiente** o **programación del disolvente**. La elución en condiciones en las que la composición de la fase móvil se mantiene constante se denomina **elución isocrática**. Para la cromatografía de gases, la temperatura puede modificarse de manera conocida para producir cambios en *k*. Esta modalidad de **programación de temperatura** puede ayudar a obtener las condiciones óptimas para muchas separaciones.

31E.8 Aplicaciones de la cromatografía

La cromatografía es una herramienta poderosa y versátil para separar especies químicas cercanamente relacionadas. Además, puede ser utilizada para la identificación cualitativa y la determinación cuantitativa de las especies químicas separadas. Los ejemplos de los diferentes tipos de aplicaciones de la cromatografía se presentan en los capítulos 32 a 34.



Resumen de hoja de cálculo En el capítulo 14 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry,* 2a. ed.*, se sugieren varios ejercicios en los que está involucrada la cromatografía. En el primero, se simula un cromatograma para una mezcla de tres componentes. La resolución, el número de platos teóricos y los tiempos de retención son variables, y su efecto en los cromatogramas se hace evidente. El número de platos teóricos necesario para conseguir una resolución dada es el problema principal en otro ejercicio. Se construye una hoja de cálculo para encontrar *N* para varios factores de retención para una mezcla de dos componentes. Una gráfica gaussiana modificada exponencialmente se construye en función de la constante de tiempo de la función exponencial. Por último, la optimización de los métodos cromatográficos se ilustra graficando la ecuación de van Deemter para varias velocidades del flujo, difusión longitudinal y valores del coeficiente de transferencia de masas. Posteriormente se utiliza Solver para encontrar los mejores valores de los coeficientes de van Deemter.



Utilice un buscador web para localizar páginas de internet en las que se hable sobre la formación de colas en los picos cromatográficos durante la cromatografía líquida en la fase invertida. Describa el fenómeno y discuta las maneras en las que la formación de colas puede ser minimizada. Además, lleve a cabo una búsqueda sobre los efectos de la temperatura sobre la cromatografía líquida. Describa la manera en la que la temperatura afecta a las separaciones por cromatografía líquida. De acuerdo con lo que aprenda de su búsqueda, ¿sería de ayuda programar la temperatura para mejorar la separación durante una cromatografía líquida? ¿Por qué?

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

***31.1** ¿Qué es un colector iónico y cómo se usa?

31.2 ¿Qué significa el término *salting out* de una proteína? ¿Cuál es el efecto de *salting in*?

***31.3** ¿Cuáles son los dos eventos que acompañan al proceso de separación?

31.4 Nombre tres métodos que se basan sobre la separación mecánica de fases.

31.5 Defina:

**a)* elución.

b) fase móvil.

**c)* fase estacionaria.

d) constante de distribución.

**e)* tiempo de retención.

f) factor de retención.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

*g) factor de selectividad.
h) altura de plato.

31.6 ¿Cómo difieren en su estructura las resinas sintéticas de intercambio iónico de ácidos fuertes y de ácidos débiles?

***31.7** Enliste las variables que llevan al ensanchamiento de banda en una cromatografía.

31.8 ¿Cuáles son las principales diferencias entre la cromatografía gas-líquido y la líquido-líquido?

***31.9** Describa el método para determinar el número de platos en una columna.

31.10 Describa dos métodos generales para mejorar la resolución de dos sustancias en una columna cromatográfica.

***31.11** La constante de distribución para X entre *n*-hexano y agua es de 8.9. Calcule la concentración restante de X en la fase acuosa después de que 50.0 mL de X 0.200 M son tratados por extracción con las siguientes cantidades de *n*-hexano.
a) una porción de 40.0 mL.
b) dos porciones de 20.0 mL.
c) cuatro porciones de 10.0 mL.
d) ocho porciones de 5.00 mL.

31.12 El coeficiente de distribución para Z entre *n*-hexano y agua es de 5.85. Calcule el porcentaje de Z que permanece en 25.0 mL de agua que contenía originalmente 0.0550 M de Z después de la extracción con los siguientes volúmenes de *n*-hexano:
a) una porción de 25.0 mL.
b) dos porciones de 12.5 mL.
c) cinco porciones de 5.00 mL.
d) diez porciones de 2.50 mL.

***31.13** ¿Qué volumen de *n*-hexano se necesita para disminuir la concentración de X en el problema 31.11 a 1.00×10^{-4} M si 25.0 mL de X 0.0500 M se extraen con:
a) porciones de 25.0 mL?
b) porciones de 10.0 mL?
c) porciones de 2.0 mL?

31.14 ¿Qué volumen de *n*-hexano se necesita para disminuir la concentración de X en el problema 31.12 a 1.00×10^{-5} M si 40.0 mL de Z 0.0200 M se extraen con
a) porciones de 50.0 mL de *n*-hexano?
b) porciones de 25.0 mL?
c) porciones de 10.0 mL?

***31.15** ¿Cuál es el mínimo coeficiente de distribución que permite la remoción de 99% de un soluto de 50.0 mL de agua con
a) dos extracciones de 25.0 mL con tolueno?
b) cinco extracciones de 10.0 mL con tolueno?

31.16 Si 30.0 mL de agua que tiene 0.0500 M de Q se va a extraer con cuatro porciones de 10.0 mL de un disolvente orgánico inmiscible, ¿cuál es el mínimo coeficiente de distribución que permite la transferencia de todos, salvo los siguientes porcentajes del soluto a la fase orgánica?
*a) 1.00×10^{-4}
b) 1.00×10^{-3}
c) 1.00×10^{-2}

***31.17** Una disolución acuosa del ácido orgánico HA 0.0150 M se preparó a partir del compuesto puro, y tres alícuotas de 50.0 mL fueron transferidas a tres matraces volumétricos de 100.0 mL. La disolución 1 fue diluida a 100.0 mL con $HClO_4$ 1.0 M, la disolución 2 fue diluida a la marca con NaOH 1.0 M y la disolución 3 fue diluida a la marca con agua. Una alícuota de 25.0 mL de cada una fue extraída con 25.0 mL de *n*-hexano. El extracto de la disolución 2 contenía trazas no detectables de especies químicas que contenían A, indicando que A^- no es soluble en el disolvente orgánico. El extracto de la disolución 1 no contenía ClO_4^- o $HClO_4$, pero tenía 0.0454 M de HA (por extracción con un estándar de NaOH y la valoración inversa con un estándar de HCl) el extracto de la disolución 3 tenía HA 0.0225 M. Suponga que HA no se asocia o disocia en el disolvente orgánico y calcule
a) la velocidad de distribución para HA entre los dos disolventes.
b) la concentración de las *especies* HA y A^- en la disolución acuosa 3 después de la extracción.
c) la constante de disociación para HA en agua.

31.18 Para determinar la constante de equilibrio para la reacción

$$I_2 + 2SCN^- \rightleftharpoons I(SCN)_2^- + I^-$$

25.0 mL de una disolución acuosa de I_2 0.0100 M fue extraída con 10.0 mL de $CHCl_3$. Después de la extracción, mediciones espectrofotométricas revelaron que la concentración de I_2 *de la capa acuosa* fue de 1.12×10^{-4} M. Una disolución acuosa que tenía 0.0100 M de I_2 y 0.100 M de KSCN fue preparada entonces. Después de la extracción de 25.0 mL de esta disolución con 10.0 mL de $CHCl_3$, la concentración de I_2 *en la capa de* $CHCl_3$ fue de 1.02×10^{-3} M según lo revelaron mediciones espectrofotométricas.
a) ¿Cuál es la constante de distribución para el I_2 entre el $CHCl_3$ y el H_2O?
b) ¿Cuál es la constante de formación para $I(SCN)_2^-$?

***31.19** El contenido total de cationes en el agua natural suele determinarse por el intercambio de cationes por iones hidrógeno en una resina de intercambio iónico de ácido fuerte. Una muestra de 25.0 mL de agua natural fue diluida a 100 mL con agua destilada, y 2.0 g de una resina de intercambio catiónico fueron añadidos. Después de mezclar, la mezcla fue filtrada y el sólido remanente en el papel filtro fue lavado con tres porciones de agua de 15.0 mL. El filtrado y los lavados requirieron 15.3 mL de NaOH 0.0202 M para producir un punto final de verde de bromocresol.
a) Calcule el número de milimoles de catión presentes en exactamente 1.00 mL de muestra.
b) Reporte los resultados en términos de miligramos de $CaCO_3$ por litro.

31.20 Describa la preparación de exactamente 2.00 L de HCl 0.1500 M a partir de NaCl grado estándar primario utilizando una resina de intercambio catiónico.

***31.21** Una disolución acuosa que contiene $MgCl_2$ y HCl fue analizada valorando primero una alícuota de 25.00 mL a un punto final de verde de bromocresol con 17.53 mL de NaOH 0.02932 M. Una alícuota de 10.00 mL fue diluida posteriormente a 50.00 mL con agua destilada y pasada a través de una resina de intercambio iónico de ácido fuerte. El eluato y los lavados necesitaron 35.94 mL de la disolución de NaOH para alcanzar el mismo punto final. Reporte las concentraciones molares de HCl y $MgCl_2$ en la muestra.

31.22 Una columna tubular abierta utilizada para cromatografía de gases tenía un diámetro interno de 0.25 mm. Se utilizó una velocidad de flujo volumétrico de 0.95 mL/min. Encuentre la velocidad lineal del flujo en cm/s en la salida de la columna.

***31.23** Una columna empacada para cromatografía de gases tenía un diámetro interno de 5.0 mm. La velocidad del flujo volumétrico medida en la salida de la columna fue de 48.0 mL/min. Si la porosidad de la columna era de 0.43, ¿cuál era la velocidad lineal del flujo en cm/s?

31.24 Los siguientes datos son para una columna de cromatografía líquida:

Longitud de empacamiento	24.7 cm
Velocidad del flujo	0.313 mL/min
V_M	1.37 mL
V_S	0.164 mL

El cromatograma de una mezcla de especies químicas A, B, C y D produjo los siguientes datos:

	Tiempo de retención, min	Ancho de la base del pico (W), min
No retenido	3.1	—
A	5.4	0.41
B	13.3	1.07
C	14.1	1.16
D	21.6	1.72

Calcule:

a) el número de platos para cada pico.
a) la media y la desviación estándar para N.
a) la altura de plato para la columna.

***31.25** A partir de los datos del problema 31.24, calcule para A, B, C y D

a) el factor de retención.
b) la constante de distribución.

31.26 A partir de los datos del problema 31.24, calcule para las especies químicas B y C

a) la resolución.
b) el factor de selectividad.
c) la longitud de la columna necesaria para separar las dos especies químicas con una resolución de 1.5.
d) el tiempo requerido para separar las dos especies químicas en la columna del inciso *c)*.

31.27 A partir de los datos del problema 31.24, calcule para las especies químicas C y D

a) la resolución.
b) la longitud de columna necesaria para separar las dos especies químicas con una resolución de 1.5.

31.28 Los siguientes datos fueron obtenidos por cromatografía gas-líquido en una columna empacada de 40 cm:

Compuesto	t_R, min	W, min
Aire	1.9	—
Metilciclohexano	10.0	0.76
Metilciclohexeno	10.9	0.82
Tolueno	13.4	1.06

Calcule

a) el número de platos promedio para los datos.
b) la desviación estándar para el promedio en *a)*.
c) la altura de plato promedio para la columna.

31.29 Refiriéndose al problema 31.28, calcule la resolución para

a) metilciclohexeno y metilciclohexano.
b) metilciclohexeno y tolueno.
c) metilciclohexano y tolueno.

***31.30** Si se desea una resolución de 1.75 para la separación de metilciclohexano y metilciclohexeno en el problema 31.28,

a) ¿cuántos platos se requieren?
b) ¿qué longitud debe tener la columna si se utiliza el mismo empacamiento?
c) ¿cuál es el tiempo de retención para el metilciclohexeno en la columna del inciso *b)*?

31.31 Si V_s y V_M para la columna en el problema 31.28 son de 19.6 y 62.6 mL, respectivamente, y el pico de aire no retenido aparece después de 1.9 min, calcule

a) el factor de retención para cada compuesto.
b) la constante de distribución para cada compuesto.
c) el factor de selectividad para el metilciclohexano y el metilciclohexeno.

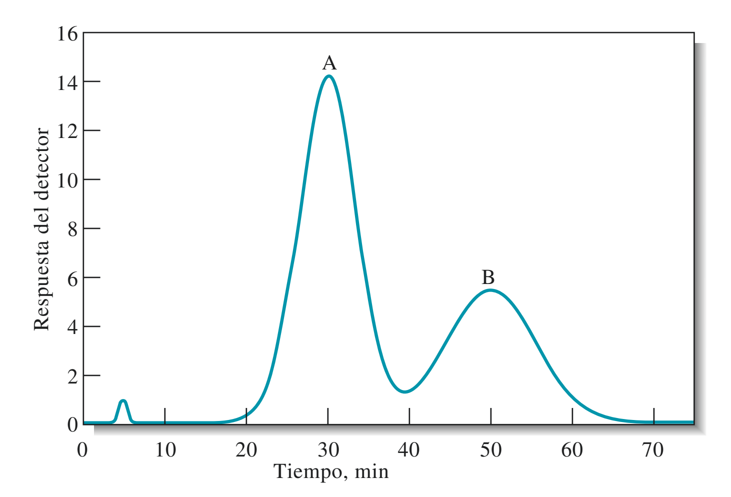
***31.32** A partir de estudios de distribución, se sabe que las especies químicas M y N tienen constantes de distribución agua/hexano de 5.99 y 6.16 ($K = [X]_{H_2O}/[X]_{hex}$), donde X = M o N. Las dos especies químicas serán separadas por elución con hexano en una columna empacada con sílice en gel que contiene agua adsorbida. La relación V_s/V_M para el empacamiento es de 0.425.

a) Calcule el factor de retención para cada soluto.
b) Calcule el factor de selectividad.
c) ¿Cuántos platos se necesitan para obtener una resolución de 1.5?
d) ¿Qué longitud debe tener la columna si la altura de plato del empacamiento es de 1.5×10^{-3} cm?

e) Si la velocidad del flujo es de 6.75 cm/min, ¿cuánto tiempo llevará la elución de las dos especies químicas?

31.33 Repita los cálculos del problema 31.32 suponiendo que $K_M = 5.81$ y $K_N = 6.20$.

31.34 **Desafío**: Un cromatograma de una mezcla de dos componentes en una columna empacada de 25 cm para una cromatografía líquida se muestra en la siguiente figura. La velocidad del flujo fue de 0.40 mL/min.



Cromatograma para una mezcla de dos componentes

a) Encuentre los tiempos en que los componentes A y B pasan en la fase estacionaria.
b) Calcule los tiempos de retención para A y B.
c) Determine los factores de retención para los dos componentes.
d) Encuentre el ancho total de cada pico y el ancho total a la mitad de los valores máximos.
e) Calcule la resolución de los dos picos.
f) Encuentre el número promedio de platos para la columna.
g) Encuentre la altura de plato promedio.
h) ¿Qué longitud debe tener la columna para conseguir una resolución de 1.75?
i) ¿Qué tiempo se necesitaría para conseguir la resolución en el inciso *h)*?
j) Suponga que el largo de la columna está fijo en 25 cm y que el material empacado es fijo. ¿Qué medidas debe tomar para incrementar la resolución a fin de alcanzar una separación en línea basal?
k) ¿Hay alguna medida que podría utilizar para conseguir una mejor separación en un menor tiempo en la misma columna del inciso *j)*?

Cromatografía de gases

CAPÍTULO 32

La cromatografía de gases es una de las técnicas más utilizadas en el análisis cuantitativo y cualitativo. En la imagen se muestra un sistema cromatógrafo de gases/espectrómetro de masas para ser empleado sobre una mesa y que puede obtener separaciones de alta resolución e identificar los compuestos separados. Estos sistemas son imprescindibles en los laboratorios industriales, biomédicos y forenses.

Este capítulo revisa en detalle la cromatografía de gases, incluyendo las columnas y las fases estacionarias más utilizadas. Se describen varios sistemas de detección, entre ellos la espectrometría de masas. Aunque el capítulo se enfoca principalmente en la cromatografía gas-líquido, también se incluye una breve descripción de la cromatografía gas-sólido.



Shimadzu Corp

En la cromatrografía de gases, los componentes de una muestra vaporizada se separan al ser distribuidos entre una fase móvil gaseosa y una fase estacionaria líquida o sólida retenida en una columna.[1] Al realizar una separación por cromatografía de gases, la muestra es vaporizada e inyectada en la parte superior de una columna cromatográfica. La elución ocurre por el flujo de una fase móvil inerte gaseosa. En contraste con la mayoría de los tipos de cromatografía, la fase móvil no interactúa con las moléculas del analito. La única función de la fase móvil es transportar al analito a través de la columna.

Existen dos tipos de cromatografía de gases: **cromatografía gas-líquido** y **cromatografía gas-sólido**. La cromatografía gas-líquido se utiliza ampliamente en todos los campos de la ciencia, donde su nombre es usualmente acortado a **cromatografía de gases** (cg). La cromatografía gas-sólido se basa en una fase estacionaria sólida en la cual la retención de los analitos ocurre debido a una adsorción física. La cromatografía gas-sólido tiene una aplicación limitada debido a la retención semipermanente de moléculas activas o polares y a las pronunciadas colas en los picos de elución. La formación de colas en los picos se debe al carácter no lineal del proceso de adsorción. Por eso esta técnica no ha encontrado una amplia aplicación, excepto para la separación de algunas especies gaseosas de baja masa molecular; describiremos brevemente el método en la sección 32D.

En la cromatografía gas-líquido, la fase móvil es un gas y la fase estacionaria es un líquido que es retenido en la superficie de un sólido inerte por adsorción o por un enlace químico.

En la cromatografía gas-sólido, la fase móvil es un gas y la fase estacionaria es un sólido que retiene los analitos por adsorción física. La cromatografía gas-sólido permite la separación y la determinación de gases de baja masa molecular, como los componentes del aire, el sulfuro de hidrógeno, el monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno.

La cromatografía gas-líquido está basada en la partición del analito entre una fase móvil gaseosa y una fase líquida inmovilizada en la superficie de un empaque sólido inerte o en las paredes del tubo capilar. El concepto de cromatografía gas-líquido fue propuesto por

[1]Para información detallada acerca de la cg, véase C. Poole, ed., *Gas Chromatography*, Ámsterdam: Elsevier, 2012; H. M. McNair y J. M. Miller, *Basic Gas Chromatography*, 2a. ed., Hoboken, NJ: Wiley, 2009; R. L. Grob y E. F. Barry, ed. *Modern Practice of Gas Chromatography*, 4a. ed., Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2004; R. P. W. Scott, *Introduction to Analytical Gas Chromatography*, 2a. ed., Nueva York: Marcel Dekker, 1997.

primera vez en 1941 por Martin y Synge, quienes también fueron responsables del desarrollo de la cromatografía de partición líquido-líquido. Sin embargo, tuvo que pasar más de una década antes de que se demostrara experimentalmente el valor de la cromatografía gas-líquido y esta técnica comenzara a utilizarse como una herramienta de rutina en el laboratorio. En 1955 apareció en el mercado el primer aparato comercial para cromatografía gas-líquido. Desde ese tiempo, el crecimiento en las aplicaciones de esta técnica ha sido fenomenal. Actualmente se utilizan varios cientos de miles de cromatógrafos de gases en todo el mundo.

32A INSTRUMENTOS PARA CROMATOGRAFÍA GAS-LÍQUIDO

Desde su introducción en el mercado se han realizado muchos cambios y mejoras en los instrumentos para cromatografía de gases. En la década de 1970 se volvieron comunes los integradores electrónicos y los equipos de procesamiento de datos basados en computadoras. En los ochenta comenzaron a utilizarse las computadoras para el control automático de ciertos parámetros de los instrumentos, como temperatura de la columna, velocidades de flujo e inyección de muestras. Esa misma década también presenció el desarrollo de instrumentos de alto rendimiento a costos moderados y, quizá lo más importante, la introducción de columnas tubulares abiertas capaces de separar componentes de mezclas complejas en tiempos relativamente cortos. En la actualidad, unos 50 fabricantes de instrumentos ofrecen alrededor de 150 modelos diferentes de equipos para cromatografía de gases en costos que van de $1000 hasta más de $50,000 dólares. Los componentes básicos de un instrumento típico para la realización de cromatografía de gases se muestran en la **figura 32.1** y se describen brevemente en esta sección.

32A.1 Sistema del gas transportador

Al gas de la fase móvil en la cromatografía de gases se le llama **gas transportador** y debe ser químicamente inerte. El helio es la fase móvil más común, aunque también se utiliza argón, nitrógeno e hidrógeno. Estos gases están disponibles en tanques presurizados. Para controlar la velocidad de flujo del gas se requieren reguladores de la presión, calibradores y medidores de flujo.

Tradicionalmente, las velocidades de flujo en los cromatógrafos de gases eran reguladas controlando la presión de entrada del gas. Se utilizaba un regulador de presión de dos etapas en el cilindro del gas y algún tipo de regulador de presión o regulador de flujo montado en el cromatógrafo. Por lo general, las presiones de entrada van de 10 a 50 psi (lb/in^2) por encima de la presión ambiental, dando velocidades de flujo de 25 a 150 mL/min con columnas empacadas y de 1 a 25 mL/min con columnas tubulares abiertas. Con los dispositivos controlados por presión, se asume que las velocidades de flujo son constantes si la presión

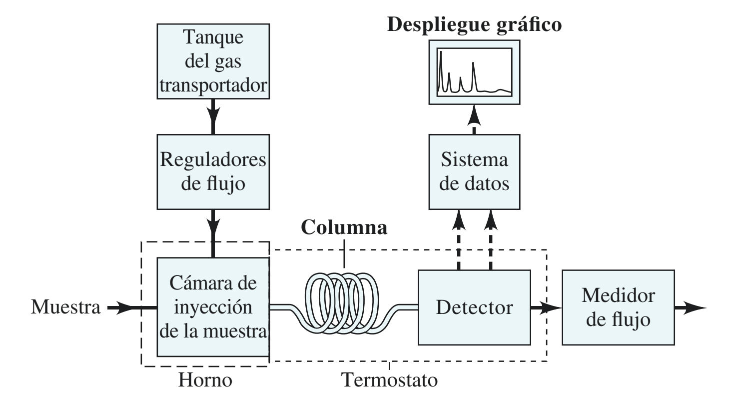


Figura 32.1 Diagrama de bloques de un cromatógrafo de gases típico.

de entrada permanece constante. Los cromatógrafos más nuevos utilizan controladores de presión electrónicos tanto para las columnas empacadas como para las capilares.

Con cualquier cromatógrafo, es deseable medir el flujo a través de la columna. El clásico medidor de burbujas de jabón que se muestra en la **figura 32.2** aún se utiliza ampliamente. Una película de jabón se forma en la trayectoria del gas cuando se oprime un bulbo de goma que contiene una disolución acuosa de jabón o detergente; se mide el tiempo requerido para que esta película se mueva entre dos graduaciones de la bureta y se convierte en velocidad de flujo volumétrico (véase la figura 32.2). Observe que las velocidades de flujo volumétricos y las velocidades de flujo lineal se relacionan por la ecuación 31.12 o 31.13. En la actualidad existen medidores de flujo de burbujas con monitores digitales que eliminan algunos errores de lectura humanos. Normalmente el medidor de flujo está ubicado al final de la columna, como se muestra en la figura 32.1. El uso de medidores de flujo electrónicos se ha vuelto cada vez más común. Los medidores de flujo digitales sirven para medir flujo de masa, flujo de volumen, o ambos. Las mediciones de flujo volumétrico son independientes de la composición del gas. Los medidores de flujo de masa son calibrados para composiciones específicas de gas, pero, a diferencia de los medidores volumétricos, son independientes de la temperatura y la presión.



Figura 32.2 Un medidor de flujo de burbuja de jabón.

32A.2 Sistema de inyección de muestra

Para una alta eficacia de columna, una muestra de tamaño adecuado debe ser introducida como un “tapón” de vapor. Una inyección lenta o muestras de gran tamaño provocan ensanchamiento de banda y pobre resolución. Se utilizan microjeringas calibradas, como las que se muestran en la **figura 32.3**, para inyectar muestras líquidas a través de un diafragma de goma o de silicón, o septo, en un puerto calentado para la muestra localizado en la parte superior de la columna. El puerto de la muestra (véase la **figura 32.4**) generalmente se mantiene a alrededor de más de 50 °C por encima del punto de ebullición del componente menos volátil de la muestra. Para columnas analíticas empacadas de manera ordinaria, el tamaño de las muestras va desde unas pequeñas décimas de microlitro hasta 20 μL. Las columnas capilares requieren muestras que sean menores por un factor de 100 o más. Para estas columnas, a menudo se necesita un separador de la muestra para llevar una fracción pequeña conocida (1:100 a 1:500) de la muestra inyectada, mientras que el resto es enviado a los desechos. Los cromatógrafos de gases comerciales destinados a ser utilizados con las columnas capilares incorporan dichos separadores y también permiten la inyección continua o sin separación cuando se utilizan columnas empacadas.

Para lograr la inyección de muestra más reproducible, los nuevos cromatógrafos de gases utilizan autoinyectores y automuestreadores, como el sistema mostrado en la **figura 32.5**.



Figura 32.3 Conjunto de microjeringas para la inyección de la muestra.

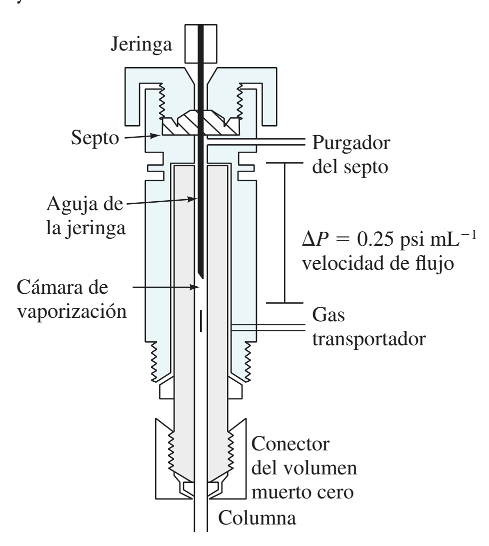


Figura 32.4 Vista transversal de un inyector directo de vaporizador de *microdestello*.



Figura 32.5 Sistema de autoinyección con automuestreador para cromatografía de gases.

Entrada del eluyente
Eluyente hacia la columna
A
C
B
Entrada de la muestra
Salida de la muestra
a)

Entrada del eluyente
Eluyente y muestra hacia la columna
C
B
A
Entrada de la muestra
Salida de la muestra
b)

Figura 32.6 Válvula de muestreo rotatoria. La posición de la válvula en *a)* es para llenar el asa de la muestra *ACB*; la posición en *b)* es para inyectar la muestra en la columna.

Con este tipo de autoinyectores, las jeringas se llenan y la muestra se inyecta en el cromatógrafo automáticamente. En el automuestreador, las muestras están contenidas en viales sobre un carrusel giratorio. La jeringa del autoinyector recoge la muestra a través de un septo en el vial e inyecta la muestra a través de un septo en el cromatógrafo. En la unidad mostrada se pueden colocar hasta 150 viales de muestra en el carrusel giratorio. Los volúmenes de inyección pueden variar desde 0.1 μL con una jeringa de 10 μL hasta 200 μL con una jeringa de 200 μL. Es común obtener desviaciones estándar tan bajas como 0.3% con los sistemas de autoinyección.

Para introducir gases normalmente no se utiliza una jeringa sino una válvula de muestreo, como la que se observa en la **figura 32.6**. Con estos dispositivos, los tamaños de las muestras pueden ser reproducidos a más de 0.5% relativo. Las muestras líquidas también pueden ser introducidas a través de una válvula de muestreo. Las muestras sólidas son introducidas como disoluciones, o bien, se sellan en viales de paredes delgadas que pueden ser insertados en la parte superior de la columna y pueden ser pinchados o triturados desde el exterior.

32A.3 Configuraciones de columna y hornos de columna

Las columnas en la cromatografía de gases son de dos tipos generales: **columnas empacadas** o **columnas capilares**. En el pasado, la gran mayoría de los análisis por cromatografía de gases utilizaban columnas empacadas. En la mayoría de las aplicaciones actuales, las columnas empacadas han sido reemplazadas por columnas capilares más eficientes y rápidas.

La longitud de las columnas cromatográficas va desde menos de 2 m hasta 60 m o más. Están hechas de acero inoxidable, vidrio, sílice fundida o teflón. Con el fin de ajustarlas en un horno para la regulación de la temperatura, usualmente se arreglan como bobinas que tienen diámetros de 10 a 30 cm (véase la **figura 32.7**). En la sección 32.B encontrará una descripción detallada de las columnas, el empaque de columnas y las fases estacionarias.

La temperatura de la columna es una variable importante que se debe controlar en unas pocas décimas de grado para un trabajo preciso. Por lo tanto, la columna normalmente se aloja en un horno con la temperatura regulada. La temperatura óptima de una columna depende del punto de ebullición de la muestra y del grado de separación requerido. Una temperatura igual o ligeramente por debajo del punto de ebullición de una muestra resulta en un tiempo de elución razonable (de 2 a 30 min). Para muestras con un intervalo de ebullición amplio, a menudo es deseable utilizar una **programación de temperatura**, en la cual la temperatura es incrementada ya sea continua o paulatinamente conforme procede la separación. La **figura 32.8** muestra la mejora en un cromatograma causada por el uso de la programación de la temperatura.

En general, la resolución óptima está asociada con la temperatura mínima. Sin embargo, el costo de disminuir la temperatura es un aumento en el tiempo de elución y, por lo tanto, en el tiempo requerido para completar un análisis. Las figuras 32.8a y 32.8b ilustran este principio.

En ocasiones, los analitos de volatilidad limitada pueden ser determinados al formar derivados más volátiles. Del mismo modo, en ocasiones se usa la derivatización para mejorar la detección o el rendimiento cromatográfico.

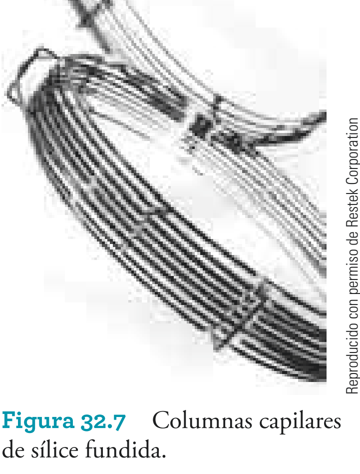


Figura 32.7 Columnas capilares de sílice fundida.

La **programación de la temperatura** en la cromatografía de gases se consigue al aumentar la temperatura de la columna ya sea continua o paulatinamente durante la elución.

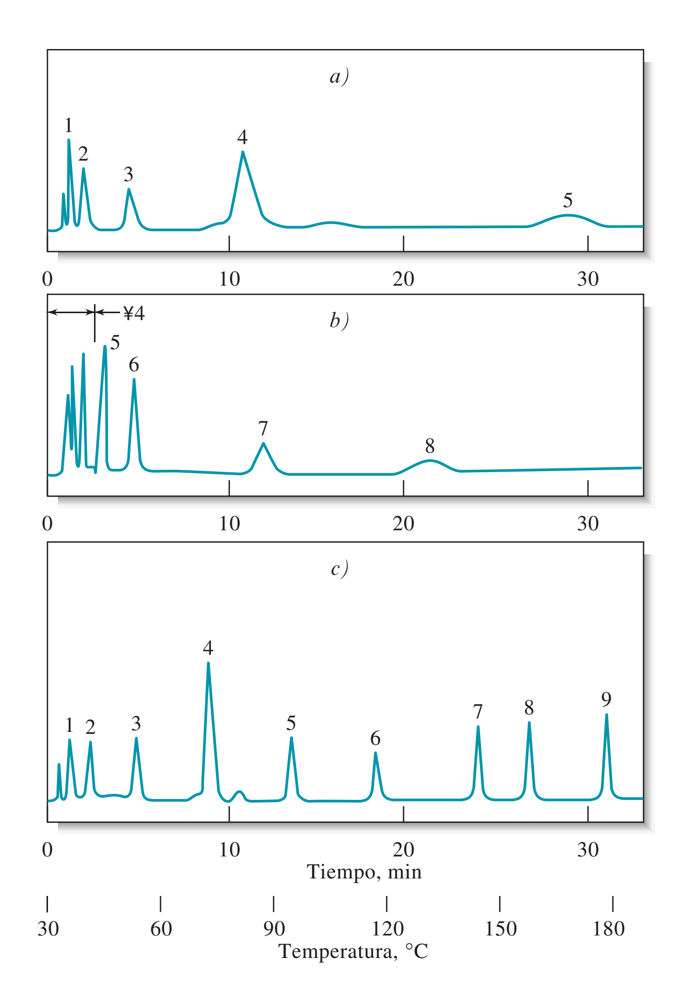


Figura 32.8 Efecto de la temperatura sobre cromatogramas de gases. *a)* Isotérmico a 45 ºC. *b)* Isotérmico a 145 ºC. *c)* Programado de 30 hasta 180 ºC. (Tomado de W. E. Harris y H. W. Habgood, *Programmed Temperature Gas Chromatography*, Nueva York: Wiley, 1966, p. 10. Reimpreso con la autorización del autor).

32A.4 Detectores cromatográficos

Docenas de detectores han sido investigados y utilizados con separaciones por cromatografía de gases.[2] Primero describimos las características que son más deseables en un detector de cromatografía de gases y después los dispositivos más utilizados.

Características de un detector ideal

El detector ideal para cromatografía de gases debe tener las siguientes características:

1. Sensibilidad adecuada. En general, las sensibilidades de los detectores actuales se encuentran en el intervalo de 10^{-8} a 10^{-15} g soluto/s.
2. Buena estabilidad y reproducibilidad.
3. Una respuesta lineal a los solutos que se prolonga a lo largo de varios órdenes de magnitud.
4. Un intervalo de temperatura que va desde temperatura ambiente hasta al menos 400 ºC.
5. Un tiempo de respuesta corto que es independiente de la velocidad del flujo.
6. Alta confiabilidad y facilidad de uso. En la mayor medida posible, el detector debe ser a prueba de errores cometidos por operadores inexpertos.
7. Similitud en la respuesta para todos los solutos o, de manera alternativa, una respuesta altamente predecible y selectiva hacia una o más clases de solutos.
8. No debe destruir la muestra.

No es necesario decirlo, pero actualmente ningún detector cuenta con todas estas características. Algunos de los detectores más comunes se enlistan en la **tabla 32.1**. En los siguientes párrafos se describen cuatro de los detectores más utilizados.

Detectores de ionización de flama

El **detector de ionización de flama** (FID, por sus siglas en inglés) es el detector más utilizado para la cromatografía de gases. Con un FID como el que se muestra en la **figura 32.9**, el efluente de la columna es dirigido a una pequeña flama de aire/hidrógeno. La mayoría de los compuestos orgánicos producen iones y electrones cuando se pirolizan a la temperatura de una flama de aire/hidrógeno. Estos compuestos son detectados al monitorear la corriente producida al colectar los iones y los electrones. Para colectar los iones y los electrones se aplican unos cuantos cientos de volts entre la punta del quemador y el electrodo colector localizado sobre la flama. Entonces, la corriente resultante (~10^{-12} A) se mide con un picoamperímetro sensible.

TABLA 32.1

Detectores para cromatografía de gases

Tipo	Sistemas aplicables	Límite de detección típico
Ionización de flama	Hidrocarburos	1 pg/s
Conductividad térmica	Detector universal	500 pg/mL
Captura de electrones	Compuestos halogenados	5 fg/s
Espectrómetro de masas (EM)	Ajustable para cualquier especie	0.25 a 100 pg
Termoiónico	Compuestos de nitrógeno y fósforo	0.1 pg/s (P) 1 pg/s (N)
Conductividad electrolítica (Hall)	Compuestos que contienen halógenos, azufre o nitrógeno	0.5 pg Cl/s 2 pg S/s 4 pg N/s
Fotoionización	Compuestos ionizados por radiación UV	2 pg C/s
Transformada de Fourier IR (FTIR)	Compuestos orgánicos	0.2 a 40 ng

[2]Véase L. A. Colon y L. J. Baird, en *Modern Practice of Gas Chromatography*, R. L. Grob y E. F. Barry, eds., 4a. ed., capítulo 6, Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2004.

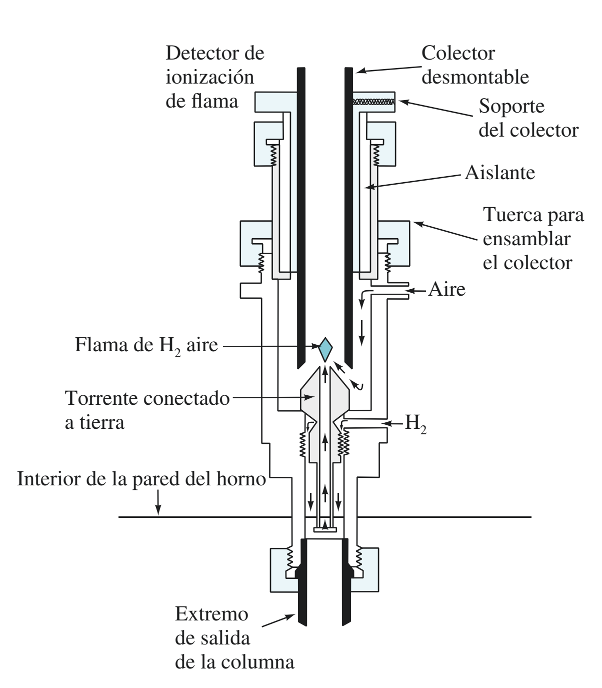


Figura 32.9 Un detector de ionización de flama típico. (Cortesía de Agilent Technologies.)

La ionización de compuestos de carbono en una flama es un proceso poco comprendido, a pesar de que se observa que el número de iones producidos es más o menos proporcional al número de átomos de carbono *reducidos* en la flama. Debido a que el detector de ionización de flama responde al número de átomos de carbono que entran al detector por unidad de tiempo, es un dispositivo *sensible a la masa*, más que *sensible a la concentración*. Como tal, este detector tiene la ventaja de que los cambios en la velocidad de flujo en la fase móvil tienen pocos efectos en la respuesta del detector.

Los grupos funcionales, como carbonilo, alcohol, halógeno y amina, producen menos iones (o ninguno) en una flama. Además, el detector es insensible a los gases no combustibles, como H_2O, CO_2, SO_2 y NO_x. Estas propiedades hacen del detector de ionización de flama un detector general más útil para el análisis de la mayoría de las muestras orgánicas, incluyendo aquellas que están contaminadas con agua y óxidos de nitrógeno y azufre.

El FID tiene una alta sensibilidad (~10^{-13} g/s), un amplio intervalo de respuesta lineal (~10^7) y poco ruido. En general, es resistente y fácil de usar. Las desventajas del detector de ionización de flama son que destruye la muestra durante el paso de la combustión y que requiere de gases y controladores adicionales.

Detectores de conductividad térmica

El **detector de conductividad térmica** (TCD, por sus siglas en inglés), el cual fue uno de los primeros detectores empleados para la cromatografía de gases, aún tiene una extensa aplicación. Este dispositivo consiste en una fuente calentada eléctricamente cuya temperatura, a energía eléctrica constante, depende de la conductividad térmica del gas circundante. El elemento calentado puede ser un alambre fino de platino, oro o tungsteno, o bien, un pequeño termistor. La resistencia eléctrica de este elemento depende de la conductividad térmica del gas. La **figura 32.10*a*** muestra una vista transversal de los elementos sensibles a la temperatura en un TCD.

Con frecuencia se utilizan cuatro elementos de resistencia sensibles a la temperatura. Un *par de referencia* se localiza por delante de la cámara de inyección de la muestra y un *par de la muestra* se localiza inmediatamente después de la columna. En forma alternativa, se puede dividir la corriente del gas. Los detectores son incorporados en dos brazos de un circuito de puente simple, como se muestra en la **figura 32.10*b***, de modo que la conductividad térmica en el gas transportador se cancela. Además, se minimizan los efectos en las

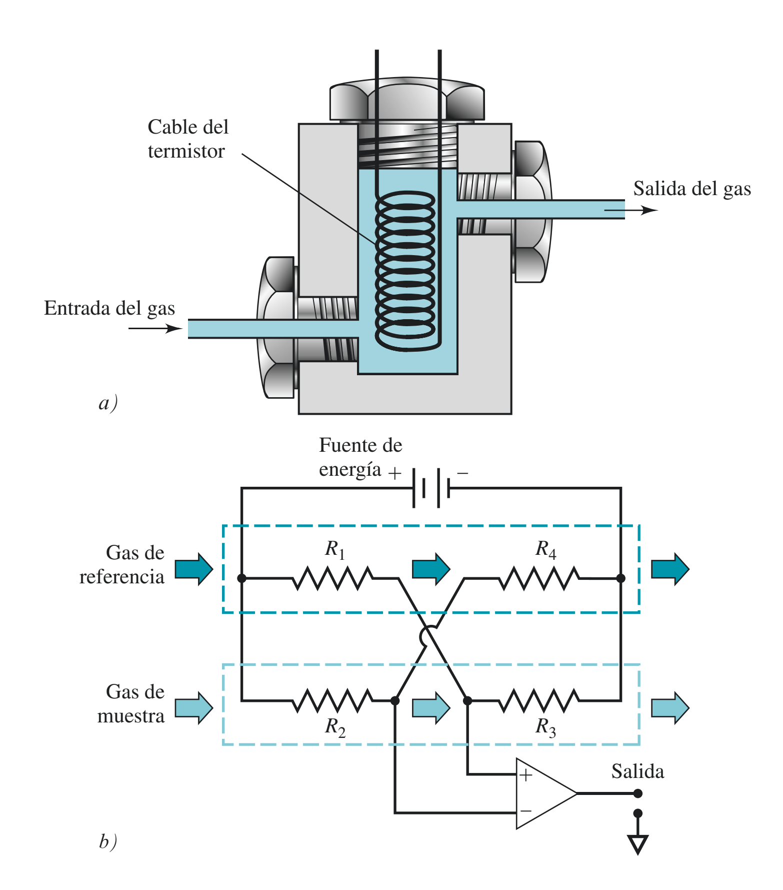


Figura 32.10 Diagrama esquemático de *a)* una celda de un detector de conductividad térmica y *b)* un arreglo de celdas de detector para dos muestras (R_2 y R_3) y un detector con dos celdas de referencia (R_1 y R_4). (Reimpreso a partir de F. Rastrelloa, P. Placidi, A. Scorzonia, E. Cozzanib, M. Messinab, I. Elmib, S. Zampollib, y G. C. Cardinali, Sensors and Actuators A, **2012**, 178, 49, DOI:10.1016/j.sna.2012.02.008. Copyright 2012, con la autorización de Elsevier.)

variaciones de temperatura, presión y energía eléctrica. También están disponibles TCD de un filamento modulado.

Las conductividades térmicas de helio e hidrógeno son aproximadamente entre seis y diez veces mayores que aquellas de la mayoría de los compuestos orgánicos. Por lo tanto, incluso las pequeñas cantidades de especies orgánicas causan disminuciones relativamente grandes en la conductividad térmica del efluente de la columna, resultando en un aumento considerable en la temperatura del detector. La detección por conductividad térmica es menos satisfactoria con los gases acarreadores cuyas conductividades térmicas se asemejan a las de la mayoría de los componentes de la muestra.

Las ventajas del TCD son su sencillez, su gran intervalo dinámico lineal (cerca de cinco órdenes de magnitud), su respuesta general tanto a especies orgánicas como inorgánicas y su carácter no destructivo, el cual permite colectar los solutos después de la detección. La principal limitación de este detector es su sensibilidad relativamente baja (~10^8 g/s soluto/mL gas acarreador). Otros detectores exceden esta sensibilidad por factores de 10^4 a 10^7. Las bajas sensibilidades de los TCD a menudo impiden su uso con columnas capilares cuando las cantidades de muestra son muy bajas.

Detectores de captura de electrones

El **detector de captura de electrones** (ECD, por sus siglas en inglés) se ha convertido en uno de los detectores más utilizados en las muestras ambientales, ya que responde selectivamente a compuestos orgánicos que contienen halógenos, como los pesticidas o los bifenilos policlorados. En este detector, la muestra eluida de una columna se hace pasar por un emisor β radiactivo, usualmente níquel-63. Un electrón del emisor causa la ionización del gas transportador (generalmente nitrógeno) y la producción de una explosión de electrones. En ausencia de especies orgánicas, este proceso de ionización resulta en una corriente permanente y constante entre un par de electrodos. Sin embargo, la corriente disminuye notablemente en presencia de moléculas orgánicas que contienen grupos funcionales

electronegativos que tienden a capturar electrones. Con alta sensibilidad, se detectan compuestos como los halógenos, los peróxidos, las quinonas y los grupos nitro. El detector es insensible a grupos funcionales como las aminas, los alcoholes y los hidrocarburos.

Los detectores de captura de electrones son muy sensibles y tienen la ventaja de no alterar significativamente la muestra (en contraste con el detector de ionización de flama, el cual consume la muestra). Sin embargo, la respuesta lineal del detector está limitada a cerca de dos órdenes de magnitud.

Detectores de espectrometría de masas

Uno de los detectores más poderosos para GC es el **espectrómetro de masas**. La combinación de cromatografía de gases y espectrometría de masas es conocida como **CG/EM**.[3] Como se explicó en el capítulo 29, un espectrómetro de masas mide la relación masa-carga (m/z) de iones que se han producido a partir de la muestra. La mayoría de los iones producidos tienen una carga única ($z = 1$); es por eso que los especialistas en espectrometría de masas hablan de medir la masa de los iones cuando en realidad se mide la relación masa-carga.

Actualmente, cerca de 50 compañías de instrumentos ofrecen equipos de **CG/EM**. La velocidad de flujo de las columnas capilares por lo general es lo suficientemente baja como para que la salida de la columna pueda ser alimentada de manera directa en la cámara de ionización del espectrómetro de masas. El diagrama esquemático de un sistema típico de **CG/EM** fue mostrado anteriormente en la figura 29.8. Antes de la llegada de las columnas capilares, cuando se utilizaban las columnas empacadas, era necesario minimizar el gran volumen del gas acarreador que eluía del CG. Varios torrentes, membranas y separadores de efusión fueron utilizados para este propósito. Ahora invariablemente se utilizan columnas capilares en los instrumentos de **CG/EM**, por lo que dichos separadores ya no son necesarios.

Las fuentes más comunes de iones para **CG/EM** son de impacto de electrones y ionización química. Los analizadores de masas más comunes son los analizadores de cuadrupolo y los de trampa iónica. Las fuentes y analizadores para espectrometría de masas también se describen en el capítulo 29.

En **CG/EM**, el espectrómetro de masas escanea repetidamente las masas durante un experimento cromatográfico. Si una corrida cromatográfica dura 10 minutos, por ejemplo, y se realiza un escaneo cada segundo, se registrarán 600 espectros de masas. Para procesar la enorme cantidad de datos obtenidos se necesita un sistema de datos computarizado. Los datos pueden ser analizados de diferentes maneras. Primero, la abundancia de los iones en cada espectro puede ser sumada y graficada en función del tiempo para generar un **cromatograma iónico total**. Esta gráfica es similar a un cromatograma convencional. En segundo lugar, también se puede mostrar el espectro de masas en un tiempo determinado durante el cromatograma para identificar las especies que eluyen en ese tiempo definido. Finalmente, se puede seleccionar y monitorear un único valor de masa-carga (m/z) durante todo el experimento cromatográfico, en una técnica conocida como **monitoreo selectivo de iones**. Los espectros de masas de los iones elegidos durante un experimento cromatográfico se conocen como **cromatogramas de masas**.

Los instrumentos de **CG/EM** han sido utilizados para la identificación de miles de componentes que están presentes en sistemas naturales y biológicos. Un ejemplo de una aplicación de **CG/EM** se muestra en la **figura 32.11**. En la parte *a)* se muestra el cromatograma total de iones de un extracto de metanol de una muestra de termitas. El cromatograma de iones elegidos en la parte *b)* es el del ion en una relación de masa-carga de 168. Para completar la identificación se tomó el espectro de masas completo de las especies que eluyen al minuto 10.46, el cual es mostrado en *c)*, permitiendo que el compuesto fuera identificado como β-carbolina norharman, un alcaloide.

---

[3]Véase O. D. Sparkman, Z. E. Penton, y F. G. Kitson *Gas Chromatography and Mass Spectrometry*, 2a. ed., Ámsterdam: Elsevier, 2011; M. C. McMaster, *GC/MS: A Practical User's Guide*, 2a. ed., Nueva York: Wiley, 2008.

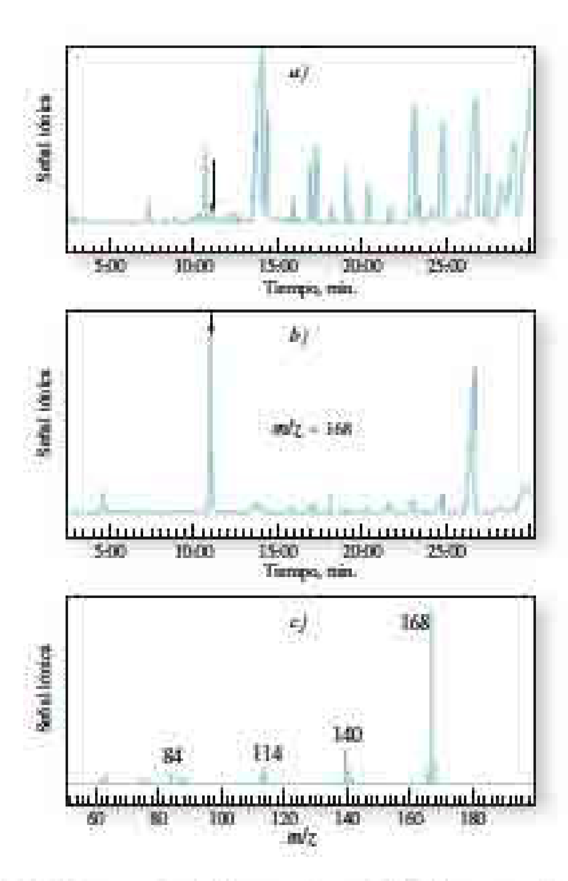


Figura 32.11 Lecturas de salida típicas para un sistema de CG/EM. En *a)* se muestra el cromatograma iónico total de un extracto de una muestra de termita. En *b)* se monitoreó el ion presente en la relación $m/z = 168$ durante el cromatograma. En *c)* se presenta todo el espectro de masas del compuesto eluyendo a $t = 10.46$ minutos, lo cual permitió identificarlo como β-carbolina norharman, un alcaloide importante. Tomado de S. Ikatura, S. Kawabata, H. Tanaka y A. Enoki, *J. Insect Sci.*, **2008**, 8: 13.

La espectrometría de masas también puede ser utilizada para adquirir información de los componentes separados de manera incompleta. Por ejemplo, el espectro de masas del frente de un pico de CG puede ser distinto al de la parte final si varios componentes eluyen al mismo tiempo. Mediante la espectrometría de masas no solo podemos determinar que un pico corresponde a más de un componente, sino que también podemos identificar las diversas especies sin resolver. La CG también se ha acoplado a los espectrómetros de masas en tándem y con espectrómetros de masas de transformada de Fourier para dar sistemas CG/EM/EM o CG/EM^n, los cuales son herramientas muy poderosas para identificar componentes en mezclas.

Otros detectores de CG

Otros detectores importantes de CG incluyen el detector termoiónico, el detector de conductividad electrolítico, o detector Hall, y el detector de fotoionización. El detector termoiónico es parecido en su fabricación al FID. Con el detector termoiónico, los compuestos que contienen nitrógeno y fósforo producen un aumento en las corrientes en una flama en la cual se vaporiza una sal de un metal alcalino. El detector termoiónico es ampliamente utilizado para pesticidas organofosforados y compuestos farmacéuticos.

Con el detector de conductividad electrolítico, los compuestos que contienen halógenos, azufre o nitrógeno se mezclan con un gas de reacción en un pequeño tubo reactor. Entonces, los productos se disuelven en un líquido que produce una solución conductora. Se mide el cambio en la conductividad como resultado de la presencia del compuesto activo. En el detector de fotoionización, las moléculas se fotoionizan mediante radiación UV. Los iones y los electrones producidos son colectados con un par de electrodos polarizados, y se mide la corriente resultante. A menudo el detector se utiliza para las moléculas aromáticas y otras moléculas que son fácilmente fotoionizadas.

La cromatografía de gases suele ser acoplada con técnicas selectivas de espectroscopia y electroquímica. Hemos descrito la CG/EM, pero la cromatografía de gases puede ser

combinada con varias técnicas como la espectroscopia infrarroja y la resonancia magnética nuclear (RMN) para proporcionar al químico herramientas poderosas que le permiten identificar los componentes de mezclas complejas. Estas técnicas combinadas reciben el nombre de **métodos acoplados**.[4]

Los **métodos acoplados** conjuntan las capacidades de separación con las capacidades de detección cualitativas y cuantitativas de los métodos espectroscópicos.

En los primeros métodos acoplados, los eluidos de la columna cromatográfica eran colectados como fracciones separadas en una trampa fría, con un detector no destructivo y no selectivo utilizado para indicar su apariencia. Después, la composición de cada fracción era investigada por resonancia magnética nuclear, infrarrojo o espectrometría de masas mediante mediciones electroanalíticas. Una limitación importante de este enfoque eran las muy pequeñas (usualmente micromolares) cantidades de soluto contenido en una fracción.

La mayoría de los modernos métodos acoplados monitorean continuamente el efluente de la columna cromatográfica a través de métodos espectroscópicos. La combinación de dos técnicas basadas en diferentes principios puede alcanzar una selectividad enorme.

32B COLUMNAS Y FASES ESTACIONARIAS PARA CROMATOGRAFÍA DE GASES

Los estudios pioneros sobre cromatografías de gas-líquido en los inicios de la década de 1950 fueron llevados a cabo en columnas empacadas en las que la fase estacionaria era una delgada película de líquido retenido por adsorción en la superficie de un soporte sólido e inerte finamente dividido. A partir de los estudios teóricos realizados durante este periodo inicial, se hizo evidente que las columnas no empacadas que tienen diámetros interiores de unas pocas décimas de milímetro podrían proporcionar separaciones superiores a las columnas empacadas tanto en velocidad como en la eficiencia de la columna.[5] En dichas **columnas capilares**, la fase estacionaria era una película de líquido con un espesor de unas décimas de micrómetro que recubre uniformemente el interior de un tubo capilar. A finales de la década de 1950, se construyeron **columnas tubulares abiertas** y sus características de rendimiento previstas fueron confirmadas experimentalmente en varios laboratorios, con columnas tubulares abiertas descritas que tienen 300,000 platos o más.[6]

A pesar de estas espectaculares características de desempeño, las columnas capilares tuvieron que pasar dos décadas desde su invención para que se generalizaran. Las razones de este retraso fueron varias, incluyendo la pequeña capacidad para la muestra, la fragilidad de las columnas, problemas mecánicos asociados con la introducción de la muestra y la conexión de la columna al detector, dificultades en el recubrimiento de la columna de forma reproducible, los cortos tiempos de vida de las columnas mal preparadas, la tendencia de las columnas a taparse, y las patentes, las cuales limitaron el desarrollo comercial a un único fabricante (la patente original expiró en 1977). El desarrollo más importante en la CG capilar ocurrió en 1979, cuando se introdujeron los capilares de sílice fundida. A partir de entonces apareció una impresionante lista de columnas capilares disponibles comercialmente para varias aplicaciones. Como resultado, la mayoría de las aplicaciones que han aparecido en los últimos años utilizan columnas capilares.[7]

[4]Para revisiones acerca de métodos acoplados, véase C. L. Wilkins, *Science*, **1983**, *222*, 291, DOI:10.1126/science.6353577; C. L. Wilkins, *Anal. Chem.*, **1989**, *59*, 571A, DOI: 10.1021/ac00135a001.

[5]Para un análisis a fondo sobre la tecnología de las columnas empacadas y capilares, véase E. F. Barry y R. L. Grob, *Columns for Gas Chromatography*, Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2007.

[6]Como consta en el *Libro de los Récords Guinness,* en 1987 *Chrompack International Corporation of the Netherlands* estableció un récord mundial para la longitud y el número de platos teóricos de una columna tubular abierta. Se trataba de una columna de sílice fundida fabricada en una sola pieza y con un diámetro interno de 0.32 mm y una longitud de 2100 m, o 1.3 millas. La columna fue recubierta por una película de 0.1 m de polidimetilsiloxano. Una sección de 1300 m de esta columna contiene alrededor de 2 millones de platos.

[7]Para más información acerca de las columnas capilares, véase E. F. Barry, en *Modern Practice of Gas Chromatography*, R. L. Grob y E. F. Barry, eds., 4a. ed., capítulo 3, Nueva York: Wiley-Interscience, 2004.

32B.1 Columnas capilares

Las columnas capilares también son llamadas columnas tubulares abiertas debido a que tienen una trayectoria de flujo abierta. Hay dos tipos básicos: **tubulares abiertas con la pared cubierta** (WCOT, por sus siglas en inglés) y **tubulares abiertas con el soporte cubierto** (SCOT, por sus siglas en inglés).[8] Las columnas con la pared cubierta son tubos capilares recubiertos con una delgada capa del líquido de la fase estacionaria. En las columnas tubulares abiertas con el soporte cubierto, la superficie interna del capilar está recubierta con una delgada película (~30 μm) de un material de soporte sólido, como tierra de diatomeas, en el cual el líquido es adsorbido de la fase estacionaria. Este tipo de columnas retienen varias veces tanta fase estacionaria como lo hace una columna con la pared recubierta y, por lo tanto, tienen una capacidad de muestra más grande. En general, la eficiencia de una columna SCOT es menor a la de una columna WCOT, pero significativamente mayor que la de una columna empacada.

Las **columnas tubulares abiertas de sílice fundida** (**FSOT**, por sus siglas en inglés) son las columnas de GC más utilizadas en la actualidad.

Las primeras columnas wcot fueron fabricadas de acero inoxidable, aluminio, cobre o plástico. Después se utilizó vidrio. A menudo una base o un vidrio de borosilicato se lixivia con ácido clorhídrico gaseoso, ácido clorhídrico acuoso y concentrado, o fluoruro de hidrógeno y potasio para obtener una superficie inerte. Luego la superficie se hace rugosa con la técnica de aguafuerte, lo cual une la fase estacionaria con más fuerza.

Los capilares de sílice fundida se fabrican a partir de sílice especialmente purificada que contiene cantidades mínimas de óxidos de metales. Estos capilares tienen paredes más delgadas que sus contrapartes de vidrio. Tienen una mayor resistencia por un recubrimiento de protección externo de poliimida, la cual se aplica mientras se elabora el tubo capilar. Las columnas resultantes son bastante flexibles y se pueden doblar en bobinas con diámetros de algunos centímetros. La figura 32.7 muestra una imagen de columnas capilares de sílice fundida. Las columnas comerciales de sílice fundida ofrecen varias ventajas importantes sobre las columnas de vidrio, como resistencia física, mucho menor reactividad hacia los componentes de la muestra y mayor flexibilidad. En la mayoría de las aplicaciones, han reemplazado a las viejas columnas de vidrio tipo WCOT.

Las columnas de sílice fundida con diámetros internos de 0.32 y 0.25 mm son muy populares. También se venden columnas de mayor resolución con diámetros de 0.20 y 0.15 mm. Este tipo de columnas son más difíciles de utilizar y son más demandantes para los sistemas de inyección y detección. Por lo tanto, se debe utilizar un divisor de la muestra para reducir el tamaño de la muestra inyectada en la columna y se requiere de un sistema de detección más sensible con un tiempo de respuesta rápido.

Las columnas capilares con diámetros internos de 530 μm, a veces llamadas **columnas megaboro**, también están disponibles comercialmente. Estas columnas toleran tamaños de muestra similares a aquellos para las columnas empacadas. Las características de rendimiento de las columnas capilares de megaboro no son tan buenas como las de diámetros más pequeños, pero son significativamente mejores que las columnas empacadas.

La **tabla 32.2** compara las características de rendimiento de las columnas capilares de sílice fundida con otros tipos de columnas con pared recubierta, como con las columnas con soporte recubierto y con las columnas empacadas.

32B.2 Columnas empacadas

Las columnas empacadas modernas están fabricadas con vidrio o con tubería metálica. Normalmente tienen un largo de 2 a 3 m y tienen diámetros internos de 2 a 4 mm. Estos tubos están densamente empacados con un material de empaque uniforme y finamente dividido, o con un soporte sólido que está recubierto con una capa delgada (0.05 a 1 μm) de la fase líquida estacionaria. Por lo general, los tubos se forman como bobinas con

[8] Para una descripción detallada de las columnas tubulares abiertas, véase M. L. Lee, F. J. Yang, y K. D. Bartle, *Open Tubular Column Gas Chromatography: Theory and Practice*, Nueva York: Wiley, 1984.

TABLA 32.2

Propiedades y características de las columnas típicas de CG

	Tipo de columna			
	FSOT*	WCOT†	SCOT‡	Empacada
Longitud, m	10–100	10–100	10–100	1–6
Diámetro interno, mm	0.1–0.3	0.25–0.75	0.5	2–4
Eficiencia, platos/m	2000–4000	1000–4000	600–1200	500–1000
Tamaño de muestra, ng	10–75	10–1000	10–1000	$10–10^6$
Presión relativa	Baja	Baja	Baja	Alta
Velocidad relativa	Rápida	Rápida	Rápida	Lenta
¿Flexible?	Sí	No	No	No
Químicamente inerte	La mejor →			La peor

*Columna tubular abierta de sílice fundida.
†Columna tubular abierta con pared recubierta.
‡Columna tubular abierta con soporte recubierto (también llamada tubular abierta con capa porosa, o PLOT, por sus siglas en inglés).

diámetros de cerca de 15 cm para que se puedan colocar convenientemente en un horno de temperatura controlada.

Materiales de soporte sólido

El empaque, o soporte sólido, en una columna empacada sirve para retener la fase estacionaria líquida de tal modo que la mayor área de superficie esté expuesta a la fase móvil. El soporte ideal consiste en partículas pequeñas, uniformes y esféricas con una buena resistencia mecánica y un área superficial específica de por lo menos 1 m^2/g. Además, el material debe de ser inerte a altas temperaturas y humedecido de manera uniforme por la fase líquida. Todavía no existe ninguna sustancia que cumpla todas estas características.

Los primeros empaques para cromatografía de gases, que siguen siendo los más utilizados, fueron preparados a partir de tierra de diatomeas, que consiste en esqueletos de miles de especies de plantas unicelulares que habitaban en los lagos y mares antiguos (véase la **figura 32.12**, una fotografía ampliada de una diatomea obtenida con un microscopio electrónico de barrido). Estos materiales de soporte a menudo son tratados químicamente con dimetilclorosilano, lo cual proporciona una capa superficial de grupos metilo. Este tratamiento reduce la tendencia del empaque a adsorber moléculas polares.



BIOPHOTO ASSOCIATES/Getty Images

Figura 32.12 Una fotomicrografía de una diatomea. Aumento de 5000.

Tamaño de partícula de los soportes

Como se muestra en la figura 31.16 (página 877), la eficiencia de una columna cromatográfica de gas aumenta rápidamente con la disminución del diámetro de partícula del empaque. Sin embargo, la diferencia de presión requerida para mantener una velocidad de flujo adecuada del gas transportador varía de una manera inversamente proporcional al cuadrado del diámetro de partícula. Esta última relación ha impuesto límites inferiores en el tamaño de las partículas utilizado en la cromatografía de gases porque no es conveniente utilizar diferencias de presión mayores de alrededor de 50 psi. Como resultado, las partículas de soporte más usuales son mallas de 60 a 80 (250 a 170 μm) o mallas de 80 a 100 (170 a 149 μm).

32B.3 Fases estacionarias líquidas

Las propiedades deseables para la fase líquida inmovilizada en una columna cromatográfica de gas-líquido incluyen 1) *baja volatilidad* (idealmente, el punto de ebullición del líquido debe ser por lo menos 100 °C superior a la temperatura máxima de funcionamiento de la columna), 2) *estabilidad térmica*, 3) que sea *químicamente inerte*, y 4) *características del disolvente* como que los valores de k y α (véase la sección 31E.4) para los solutos puedan ser resueltos dentro de un intervalo adecuado.

Se han propuesto muchos líquidos como fase estacionaria en el desarrollo de la cromatografía gas-líquido. En la actualidad se utilizan comúnmente menos de una docena. A menudo la elección adecuada de una fase estacionaria es crucial para el éxito de la separación. Los lineamientos cualitativos para la fase estacionaria se pueden basar en una revisión de textos científicos, una búsqueda en internet o recomendaciones de vendedores de equipo cromatográfico y suministros.

El tiempo de retención para un analito en una columna depende de su constante de distribución, la cual a su vez está relacionada con la naturaleza química de la fase estacionaria líquida. Para separar varios componentes de una muestra, sus constantes de distribución deben ser lo suficientemente diferentes como para lograr una separación limpia. Al mismo tiempo, estas constantes no deben ser muy grandes o muy pequeñas, ya que las constantes de distribución muy grandes conducen a tiempos de retención excesivos y las constantes pequeñas producen tiempos de retención tan cortos que las separaciones quedan incompletas.

Para tener un tiempo razonable de permanencia en la columna, el analito debe mostrar un grado de compatibilidad (solubilidad) con la fase estacionaria. Se aplica el principio de "lo similar disuelve lo similar", donde "similar" se refiere a las polaridades del analito y del líquido inmovilizado. La polaridad de una molécula, como lo indica su momento dipolar, es una medida del campo eléctrico producido por la separación de cargas dentro de la molécula. Las fases estacionarias polares contienen grupos funcionales como —CN, —CO, y —OH. Las fases estacionarias de hidrocarburos y los siloxanos dialquil son no polares, mientras que las fases de poliéster son altamente polares. Los analitos polares incluyen alcoholes, ácidos y aminas; los solutos de mediana polaridad incluyen éteres, cetonas y aldehídos. Los hidrocarburos saturados son no polares. Generalmente la polaridad de la fase estacionaria debe coincidir con la polaridad de los componentes de la mezcla. Cuando la coincidencia es adecuada, el orden de elución es determinado por el punto de ebullición de los eluyentes.

Las polaridades de los grupos funcionales orgánicos más comunes, en orden creciente, son las siguientes: hidrocarburos alifáticos < olefinas < hidrocarburos aromáticos < haluros < sulfuros < éteres < compuestos nitro < ésteres, aldehídos, cetonas < alcoholes, aminas < sulfonas < sulfóxidos < amidas < ácidos carboxílicos < agua.

Algunas fases estacionarias ampliamente utilizadas

La **tabla 32.3** enumera las fases estacionarias más ampliamente utilizadas tanto para columnas empacadas como para tubulares abiertas de cromatografía de gases en orden creciente de polaridad. Estos seis líquidos quizá pueden proporcionar separaciones satisfactorias para el 90% o más de las muestras.

Cinco de los líquidos enlistados en la tabla 32.3 son polidimetilsiloxanos que tienen la estructura general

$$R-\underset{R}{\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-O-\left[\underset{R}{\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-O\right]_n-\underset{R}{\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-R$$

TABLA 32.3

Algunas fases estacionarias líquidas para cromatografía gas-líquido

Fase estacionaria	Nombre comercial común	Temperatura máxima, °C	Aplicaciones comunes
Polidimetil siloxano	OV-1, SE-30	350	Fase no polar para propósito general, hidrocarburos, aromáticos polinucleares, esteroides, PCB
5% Fenil-polidimetil siloxano	OV-3, SE-52	350	Ésteres metílicos de ácidos grasos, alcaloides, fármacos, compuestos halogenados
50% Fenil-polidimetil siloxano	OV-17	250	Fármacos, esteroides, pesticidas, glicoles
50% Trifluoropropil-polidimetil siloxano	OV-210	200	Aromáticos clorados, nitroaromáticos, bencenos sustituidos con alquilos
Polietilenglicol	Carbowax 20M	250	Ácidos libres, alcoholes, éteres, aceites esenciales, glicoles
50% Cianopropil-polidimetil siloxano	OV-275	240	Ácidos grasos poliinsaturados, ácidos de resina, ácidos libres, alcoholes

En el primero de estos, el polidimetilsiloxano, los grupos —R son todos $—CH_3$, lo cual resulta en un líquido que es relativamente no polar. En los otros polisiloxanos mostrados en la tabla, una fracción de los grupos metilo son reemplazados por grupos funcionales como fenilo ($—C_6H_5$), cianopropilo ($—C_3H_6CN$) y trifluoropropilo ($—C_3H_6CF_3$). Los porcentajes enlistados antes de algunas de las fases estacionarias en la tabla 32.3 proporcionan la cantidad de sustitución del grupo nombrado para los grupos metilo en la estructura del polisiloxano. Así, por ejemplo, 5% fenil polidimetilsiloxano tiene un anillo de fenilo unido a 5% (por número) de átomos de silicio en el polímero. Estas sustituciones aumentan la polaridad de los líquidos en varios grados.

La quinta entrada en la tabla 32.3 es un polietilenglicol con la estructura

$$—HO—CH_2—CH_2—(O—CH_2—CH_2)_n—OH$$

Se utiliza ampliamente para la separación de especies polares.

Fases estacionarias enlazadas y entrecruzadas

Las columnas comerciales se anuncian como fases estacionarias enlazadas o entrecruzadas. El objetivo de enlazarlas y entrecruzarlas es brindar una fase estacionaria más duradera que pueda ser enjuagada con un disolvente cuando la película se contamine. Con el uso, las columnas sin tratamiento pierden lentamente su fase estacionaria debido al "sangrado", en el cual una pequeña cantidad de líquido inmovilizado sale de la columna durante el proceso de elución. El sangrado se agrava cuando una columna debe ser enjuagada con un disolvente para remover contaminantes. La formación de enlaces químicos y el entrecruzamiento inhiben el sangrado.

La formación de enlaces consiste en la unión de una capa monomolecular de la fase estacionaria a la superficie de sílice de la columna a través de una reacción química. En las columnas comerciales, la naturaleza de la reacción normalmente está patentada.

El entrecruzamiento se logra *in situ* después de que una columna es recubierta con uno de los polímeros enlistados en la tabla 32.3. Una manera de lograr el entrecruzamiento es incorporar peróxido dentro del líquido original. Cuando la película se calienta, la reacción entre los grupos metilo en las cadenas del polímero inicia mediante un mecanismo de radicales libres. Las moléculas del polímero son entonces entrecruzadas mediante enlaces carbono-carbono. Las películas resultantes son menos extraíbles y presentan mucha mayor estabilidad térmica que las películas sin tratamiento. El entrecruzamiento también puede iniciarse al exponer las columnas recubiertas a radiación gamma.

Grosor de la película

Las columnas comerciales están disponibles con fases estacionarias que varían en grosor entre 0.1 y 5 μm. El grosor de la película afecta principalmente el carácter retentivo y la capacidad de una columna, como se describe en la sección 31E.6. Las películas gruesas se utilizan con analitos altamente volátiles porque este tipo de películas retienen solutos por un mayor tiempo, proporcionando un mayor tiempo para que ocurra la separación. Las películas delgadas son útiles para separar especies de baja volatilidad en un tiempo razonable. Para la mayoría de las aplicaciones con columnas de 0.25 o 0.32 mm, se recomienda un grosor de película de 0.25 μm. Con las columnas de megaboro, frecuentemente se utilizan películas de 1 a 1.5 μm. En la actualidad se venden columnas con películas de 8 μm.

32C APLICACIONES DE LA CROMATOGRAFÍA GAS-LÍQUIDO

La cromatografía gas-líquido es aplicable a especies que son considerablemente volátiles y térmicamente estables a temperaturas de unos pocos cientos de grados Celsius. Un gran número de compuestos importantes tienen estas cualidades. Como resultado, la cromatografía de gases ha sido aplicada en gran medida a la separación y determinación de los

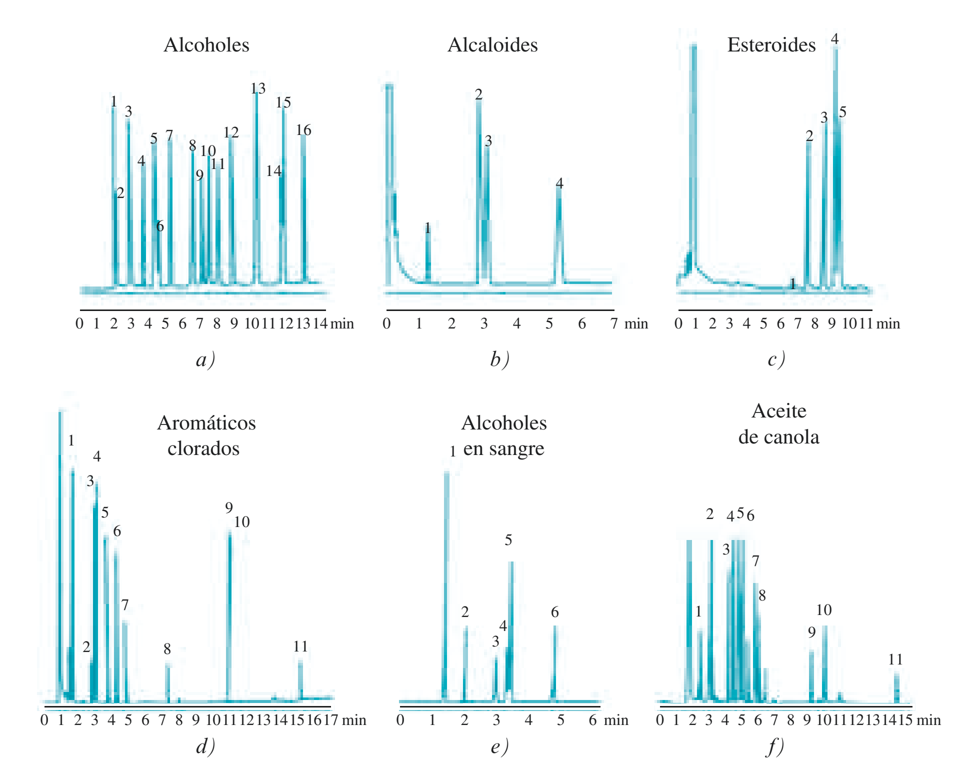


Figura 32.13 Cromatogramas típicos de columnas tubulares abiertas recubiertas con *a)* polidimetil siloxano, *b)* 5% (fenilmetildimetil) siloxano, *c)* 50% (fenilmetil-dimetil) siloxano, *d)* 50% poli (trifluoropropildimetil) siloxano, *e)* polietilenglicol, *f)* 50% poli (cianopropildimetil) siloxano. (Cortesía de J & W Scientific.)

componentes en una variedad de tipos de muestra. La **figura 32.13** muestra cromatogramas para unas cuantas de estas aplicaciones.

32C.1 Análisis cualitativo

La cromatografía de gases se utiliza ampliamente para establecer la pureza de compuestos orgánicos. Los contaminantes, cuando están presentes, se revelan por la presencia de picos adicionales en el cromatograma. El área bajo la curva de estos picos extraños proporciona estimaciones aproximadas del grado de contaminación. La técnica también es útil para evaluar la eficiencia de los procesos de purificación.

En teoría, los tiempos de retención en la CG deben ser útiles para identificar componentes de mezclas. Sin embargo, de hecho, la aplicabilidad de dichos datos está limitada por el número de variables que deben ser controladas para obtener resultados reproducibles. No obstante, la cromatografía de gases proporciona un excelente medio para la confirmación de la presencia o ausencia de un compuesto previsto en una mezcla, cuando se tiene a disposición una muestra pura de la sustancia auténtica. Si agregamos una pequeña cantidad del compuesto previsto a la mezcla, no aparecerán nuevos picos en el cromatograma de la mezcla y se observará un aumento en la magnitud del pico existente. La evidencia es particularmente convincente si el efecto puede ser duplicado en diferentes columnas y a diferentes temperaturas. Por otra parte, debido a que un cromatograma proporciona una sola pieza de información sobre cada especie en una mezcla (el tiempo de retención), la aplicación de la técnica al análisis cualitativo de muestras complejas de composición desconocida es limitada. Esta limitante ha sido superada al unir las columnas cromatográficas directamente con espectrómetros ultravioleta, infrarrojos y de masas para producir instrumentos acoplados (véase la sección 32A.4). Un ejemplo del uso de la espectroscopia de masas combinada con la cromatografía de gases para la identificación de componentes en la sangre se describe en el artículo 32.1.

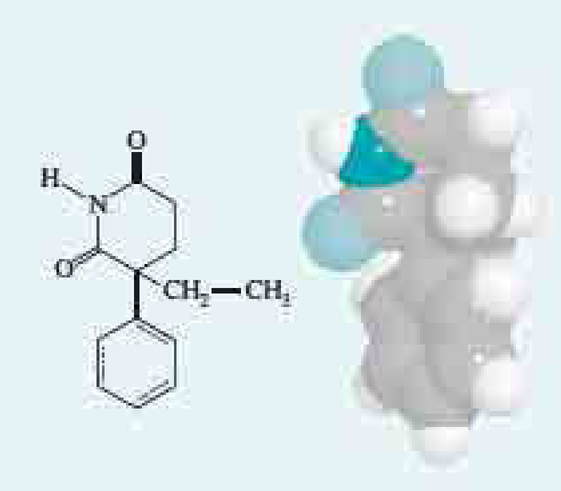
Aunque un cromatograma no conduce a la identificación positiva de las especies en la muestra, frecuentemente proporciona una fuerte evidencia de la *ausencia* de especies. Por lo tanto, si una muestra produce un pico con un tiempo de retención distinto al obtenido para el estándar bajo las mismas condiciones, esta es una fuerte evidencia de que el

ARTÍCULO 32.1

Uso de CG/MS para identificar un metabolito de un fármaco en la sangre[9]

Se sospecha que un paciente en coma ingirió una sobredosis del fármaco de prescripción glutetimida (Doriden™) porque se encontró un frasco vacío cerca del paciente. Se obtuvo un cromatograma de gases a partir de plasma sanguíneo extraído y se encontraron dos picos, como lo muestra la figura 32A.1. El tiempo de retención para el pico 1 corresponde al tiempo de retención de la glutetimida, pero no se conoce el compuesto responsable del pico 2. Se consideró la posibilidad de que el paciente hubiera ingerido otro fármaco. Sin embargo, el tiempo de retención para el pico 2 bajo las condiciones empleadas no correspondió a ninguna de las drogas disponibles para el paciente ni a algún fármaco de abuso conocido. Por lo tanto, se invocó la CG/EM para establecer la identidad del pico 2 y confirmar la identidad del pico 1 antes de tratar al paciente.

El extracto de plasma fue sujeto a un análisis de CG/EM y el espectro de masas, representado en la figura 32A.2*a*, confirmó que el pico 1 correspondía a la gluteltimida. Un pico en el espectro de masas a una relación masa-carga de 217 es la relación correcta para el ion molecular de la glutetimida y el espectro de masas fue idéntico al de la muestra conocida de glutetimida. Sin embargo, el espectro de masas del pico 2 mostró un pico molecular en la relación masa-carga de 233, como muestra la figura 32A.2*b*. Este número difiere del ion molecular de la glutetimida en 16 unidades de masa. Varios picos adicionales en el espectro de masas diferían de aquel de la glutetimida en 16 unidades de masas, indicando la incorporación de oxígeno en la molécula de glutetimida. Este hallazgo condujo a los investigadores a creer que el pico 2 correspondía al metabolito 4-hidroxi del fármaco original.



Estructura y modelo molecular de la glutetimida.



Figura 32A.1 Cromatograma de gases de un extracto de plasma sanguíneo de una víctima de sobredosis de fármacos. El pico 1 corresponde al tiempo de retención apropiado para ser glutetimida, pero el compuesto responsable del pico 2 se desconocía hasta que se realizó la CG/EM.

(continúa)

[9] Tomado de J. T. Watson y O. D. Sparkman, *Introduction to Mass Spectrometry*, 4a. ed., Nueva York: Wiley, 2007, pp. 29–32.

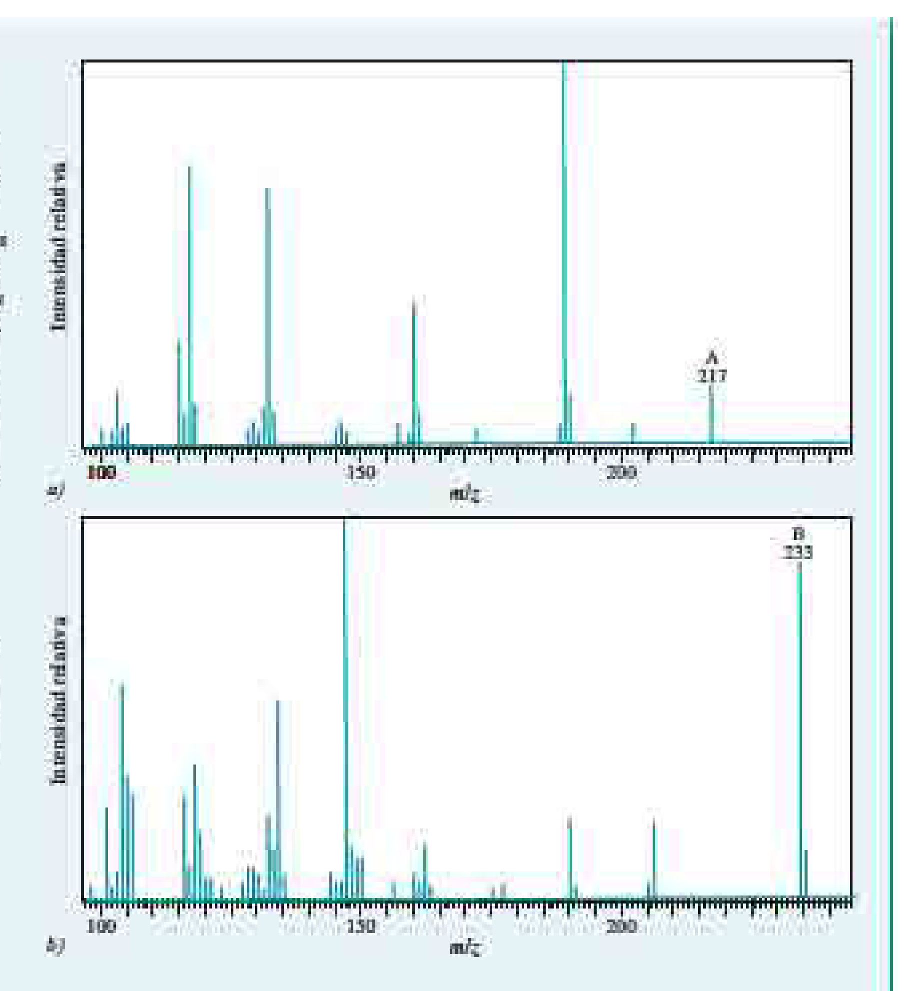
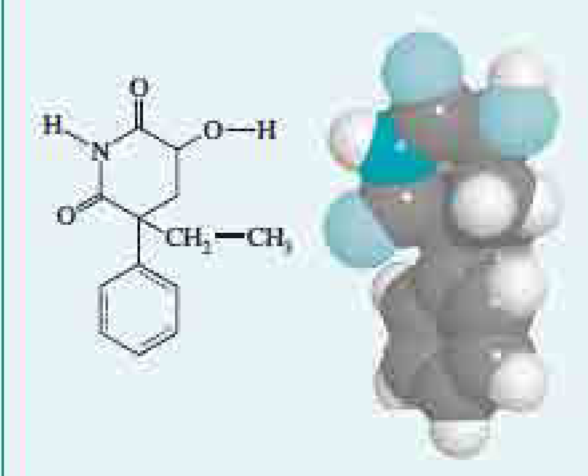


Figura 32A.2 *a)* Espectro de masas obtenido durante la elución del pico 1 del cromatograma de gases de la figura 32A.1. Este espectro de masas es idéntico al de la glutetimida. *b)* Espectro de masas obtenido durante la elución del pico 2 del cromatograma de gases de la figura 32A.1. En ambos casos se utilizó la ionización por impacto de electrones en el espectrómetro de masas. Los diferentes iones, producidos por la fragmentación de dos compuestos, ayudaron en su identificación. El pico A a m/z = 217 en el espectro *a)* corresponde a la masa molar de la glutetimida y, por lo tanto, corresponde al ion molecular. El espectro de masas identifica de manera concluyente al pico 1 del cromatograma como glutetimida. El pico B en el espectro de masas *b)* aparece a m/z = 233, exactamente 16 unidades de masa más que la glutetimida. Otros picos en el espectro *b)* también aparecen a 16 unidades de masa por arriba del espectro de glutetimida. Esta evidencia sugiere la presencia de un átomo de oxígeno extra en la molécula, correspondiente al metabolito 4-hidroxi mostrado abajo.



Estructura y modelo molecular del metabolito 4-hidroxi.



Un derivado de anhídrido acético del material del pico 2 fue entonces preparado y encontrado como idéntico al derivado acetato de 4-hidroxi-2-etil-2-fenilglutarimida, el metabolito mostrado en el modelo molecular de la página anterior. Se sabe que este metabolito es tóxico en animales. Luego, el paciente fue sujeto a hemodiálisis, en la cual los metabolitos polares se remueven más rápidamente que el fármaco original menos polar. Al poco tiempo, el paciente recuperó la conciencia.

compuesto en cuestión está ausente (o presente, pero a una concentración por debajo del límite de detección del procedimiento).

32C.2 Análisis cuantitativo

En parte, la cromatografía de gases debe su enorme crecimiento a su velocidad, simplicidad, bajo costo relativo y a una amplia aplicabilidad en las separaciones. Sin embargo, es poco probable que el uso de la CG se hubiera extendido tanto de no haber sido por su capacidad de proporcionar también información cuantitativa acerca de las especies separadas.

La CG cuantitativa se basa en la comparación de la altura o el área de un pico de un analito con aquel de uno o más estándares. Si las condiciones son controladas en la forma adecuada, los dos parámetros varían linealmente con la concentración. El área del pico es independiente de los efectos del ensanchamiento antes descritos. Desde este punto de vista, por lo tanto, el área es una variable analítica más adecuada que la altura del pico. La altura de los picos es medida más fácilmente que las áreas, sin embargo, y para los picos más estrechos, estas últimas son determinadas de manera más adecuada. La mayoría de los instrumentos modernos de cromatografía están equipados con ordenadores que proporcionan mediciones de áreas relativas de picos. Si este tipo de equipos no está disponible, se puede realizar una estimación manual. Un método sencillo que funciona bien para picos simétricos de amplitud razonable es multiplicar la altura de pico por el ancho a la mitad de la altura del pico.

Calibración con estándares

En el método más sencillo para los análisis cromatográficos de gases se prepara una serie de disoluciones que se aproximan a la composición de la muestra desconocida (véase la sección 8D.2 para encontrar información general sobre el método del estándar externo). Se obtuvieron los cromatogramas para los estándares y se graficó la altura de los picos o áreas como función de la concentración para obtener una curva de trabajo. Una gráfica de los datos debe producir una línea recta que pasa a través del origen; los análisis cuantitativos se basan en esta gráfica. Para una mayor exactitud se necesita una estandarización frecuente.

Método del estándar interno

La mayor precisión para la CG cuantitativa se obtiene al utilizar estándares internos debido a que se minimizan las incertidumbres introducidas por la inyección de la muestra, la velocidad de flujo y las variaciones en las condiciones de la columna. En este procedimiento, una cantidad de un estándar interno medida cuidadosamente se introduce en cada estándar y muestra (véase la sección 8D.3) y se utiliza como el parámetro analítico la relación entre el área del pico (o altura) del analito y el área del pico (o altura) del estándar interno (véase el ejemplo 32.1). Para que este método sea exitoso, es necesario que el pico del estándar interno sea bien separado de los picos de todos los otros componentes en la muestra. Sin embargo, debe aparecer cerca del pico del analito. Por supuesto, el estándar

EJEMPLO 32.1

Los picos obtenidos en una cromatografía de gases pueden ser afectados por una gran variedad de factores instrumentales. A menudo podemos compensar las variaciones en estos factores utilizando el método del estándar interno. Con este método, agregamos la misma cantidad de estándar interno a las mezclas que contienen cantidades conocidas del analito y a las muestras de concentraciones

(continúa)

desconocidas del mismo. Entonces calculamos la relación entre la altura (o área) del pico del analito y la del estándar interno.

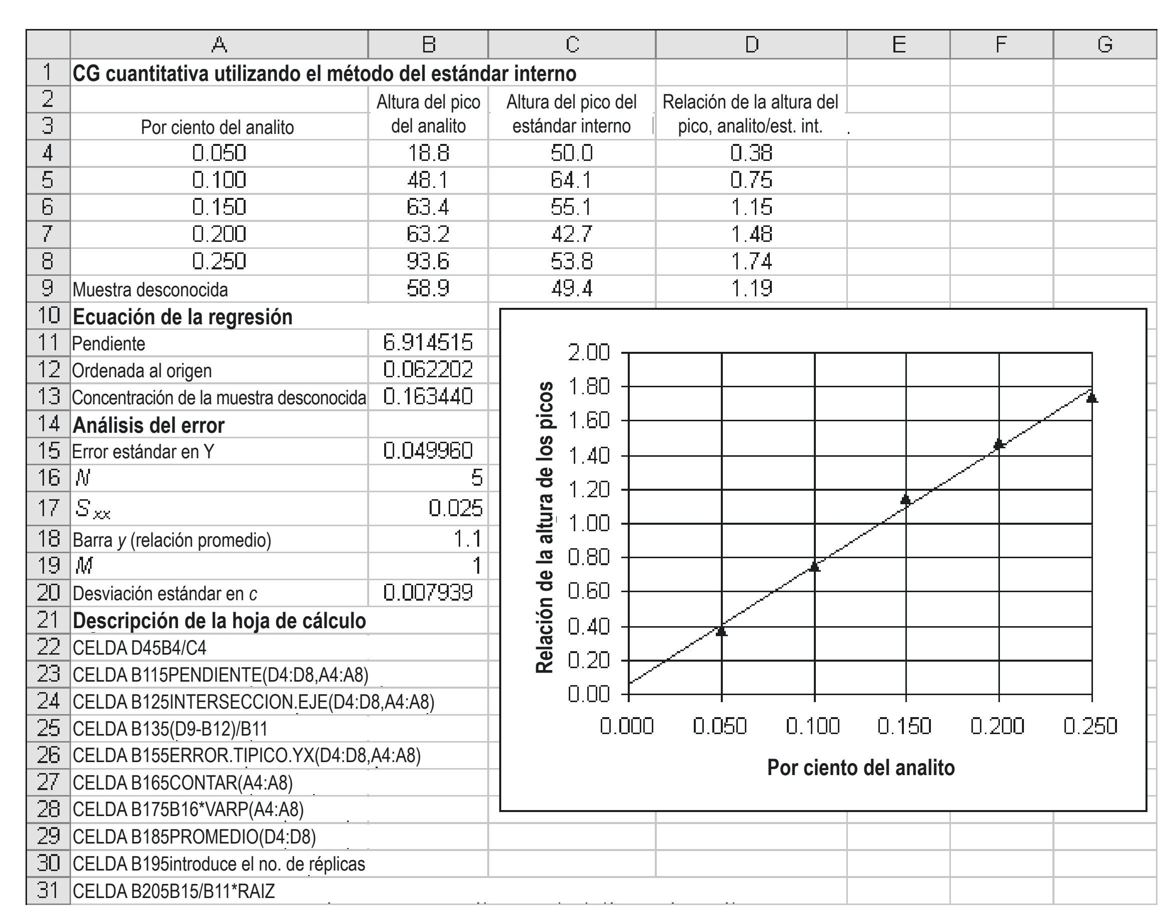
Los datos mostrados en la tabla fueron obtenidos para la determinación de un hidrocarburo C_7 agregando un compuesto estrechamente relacionado a cada estándar y a la muestra desconocida como un estándar interno.

Por ciento de analito	Altura del pico del analito	Altura del pico, estándar interno
0.05	18.8	50.0
0.10	48.1	64.1
0.15	63.4	55.1
0.20	63.2	42.7
0.25	93.6	53.8
Muestra desconocida	58.9	49.4

Realice una hoja de cálculo para determinar la relación entre la altura de pico del analito y la del estándar interno y grafique esta proporción contra la concentración el analito. Determine la concentración de la muestra desconocida y su desviación estándar.

Solución

En la **figura 32.14** se muestra la hoja de cálculo. Los datos son introducidos en las columnas A a C, como se muestra. En las celdas D4 a D9 se calcula la relación entre la altura del pico mediante la fórmula mostrada en la celda de descripción A22. En la figura también se muestra una gráfica de la curva de calibración. Las estadísticas de la regresión lineal son calculadas en las celdas B11 a B20 utilizando el mismo método descrito en la sección 8D.2. Las estadísticas son calculadas mediante las fórmulas contenidas en las celdas de descripción A23 a A31. El por ciento del analito en la muestra desconocida se determinó como 0.163 ± 0.008.



	A	B	C	D
1	**CG cuantitativa utilizando el método del estándar interno**			
2		Altura del pico	Altura del pico del	Relación de la altura del
3	Por ciento del analito	del analito	estándar interno	pico, analito/est. int.
4	0.050	18.8	50.0	0.38
5	0.100	48.1	64.1	0.75
6	0.150	63.4	55.1	1.15
7	0.200	63.2	42.7	1.48
8	0.250	93.6	53.8	1.74
9	Muestra desconocida	58.9	49.4	1.19
10	**Ecuación de la regresión**			
11	Pendiente	6.914515		
12	Ordenada al origen	0.062202		
13	Concentración de la muestra desconocida	0.163440		
14	**Análisis del error**			
15	Error estándar en Y	0.049960		
16	*N*	5		
17	S_{xx}	0.025		
18	Barra *y* (relación promedio)	1.1		
19	*M*	1		
20	Desviación estándar en *c*	0.007939		
21	**Descripción de la hoja de cálculo**			
22	CELDA D45B4/C4			
23	CELDA B115PENDIENTE(D4:D8,A4:A8)			
24	CELDA B125INTERSECCION.EJE(D4:D8,A4:A8)			
25	CELDA B135(D9-B12)/B11			
26	CELDA B155ERROR.TIPICO.YX(D4:D8,A4:A8)			
27	CELDA B165CONTAR(A4:A8)			
28	CELDA B175B16*VARP(A4:A8)			
29	CELDA B185PROMEDIO(D4:D8)			
30	CELDA B195introduce el no. de réplicas			
31	CELDA B205B15/B11*RAIZ			

Figura 32.14 Hoja de cálculo para ilustrar el método del estándar interno para una determinación CG de un hidrocarburo C_7.

interno debe estar ausente en la muestra que será analizada. Con un estándar interno adecuado, se han reportado precisiones relativas de entre 0.5 % y 1%.

32C.3 Avances en CG

Aunque la CG es una técnica muy madura, en años recientes ha habido varios desarrollos en la teoría, la instrumentación, las columnas y sus aplicaciones prácticas. A continuación se resumen algunos desarrollos en la CG de alta velocidad, la miniaturización y la CG multidimensional.

Cromatografía de gases de alta velocidad[10]

En lo que respecta a la CG, los investigadores generalmente se han enfocado en alcanzar una resolución cada vez mayor para poder separar más y más mezclas complejas. En la mayoría de las separaciones, las condiciones son variadas para separar los pares de componentes más difíciles de separar, los llamados *pares críticos*. Bajo estas condiciones, varios de los componentes de interés son altamente sobre-separados. La idea básica de la CG de alta velocidad es que, para varias separaciones de interés, se puede alcanzar una alta velocidad, aunque a costa de alguna selectividad y resolución.

Los principios de las separaciones de alta velocidad pueden ser demostradas al sustituir la ecuación 31.11 en la ecuación 31.17

$$\frac{L}{t_R} = u \times \frac{1}{1 + k_n} \qquad (32.1)$$

donde k_n es el factor de retención para el último componente de interés en el cromatograma. Si reordenamos la ecuación 32.1 y resolvemos para el tiempo de retención del último componente de interés, obtenemos

$$t_R = \frac{L}{u} \times (1 + k_n) \qquad (32.2)$$

La ecuación 32.2 indica que podemos conseguir separaciones más rápidas al utilizar columnas cortas, velocidades del gas transportador mayores que lo normal y bajos factores de retención. El precio que debe pagarse es un menor poder de resolución ocasionado por el aumento del ensanchamiento de banda y la reducida capacidad de picos (el número de picos que ajustan en el cromatograma).

Los investigadores que trabajan en el campo han diseñado instrumentación y condiciones cromatográficas para optimizar la velocidad de separación al menor costo en términos de resolución y capacidad de picos.[11] Han diseñado sistemas para conseguir columnas sintonizables y programación de temperatura de alta velocidad. Una columna sintonizable es una serie de combinaciones de una columna polar y una no polar. La **figura 32.15** muestra la separación de 12 compuestos antes de iniciar una rampa de programación de temperatura y de 19 compuestos después de haber iniciado la rampa de programación de temperatura. El tiempo total requerido fue de 140 s. Estos investigadores también han utilizado CG de alta velocidad con detección por espectrometría de masas incluyendo la detección del tiempo de vuelo.[12]

Sistemas miniaturizados de CG

Durante varios años, ha existido un deseo por miniaturizar los sistemas de CG al nivel de microchip. Los sistemas de CG en miniatura son útiles en la exploración del espacio, en instrumentos portátiles de campo y en el monitoreo ambiental.

La mayoría de los investigadores en esta área se ha concentrado en miniaturizar los componentes individuales de los sistemas cromatográficos, como las columnas y los detectores.

[10]Para más información, véase R. D. Sacks, en *Modern Practice of Gas Chromatography*, R. L. Grob y E. F. Barry, eds., 4a. ed., cap. 5, Nueva York: Wiley-Interscience, 2004.
[11]H. Smith y R. D. Sacks, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 4960, DOI: 10.1021/ac980463b.
[12]C. Leonard y R. Sacks, *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 5177, DOI: 10.1021/ac990631f.
[13]G. Lambertus et al., *Anal. Chem.*, **2004**, *76*, 2629, DOI: 10.1021/ac030367x.

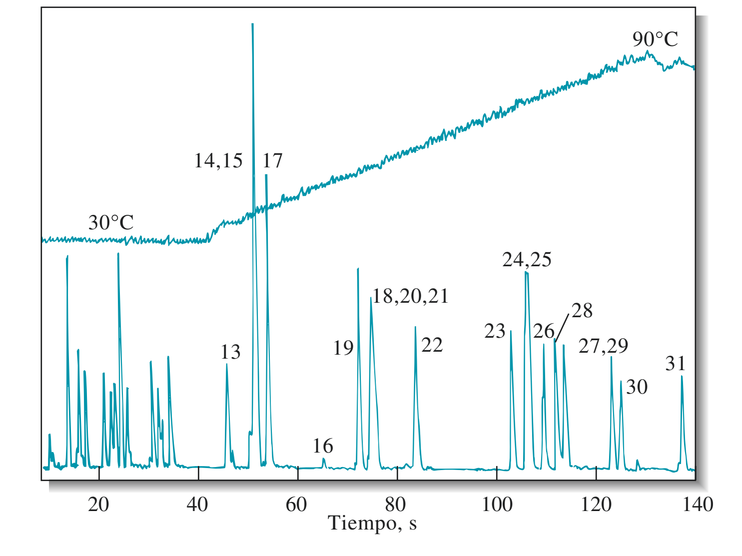


Figura 32.15 Cromatograma de alta velocidad obtenido con una operación isotérmica (30 °C) durante 37 s seguidos de una rampa de 35 °C/min hasta los 90 °C. (Reimpreso y adaptado con autorización de H. Smith y R. D. Sacks, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 4960. Copyright 1998 American Chemical Society.)

Las columnas microfabricadas fueron diseñadas utilizando sustratos de silicio, metales y polímeros.[13] Entre el sustrato se graban canales estrechos y relativamente profundos. Estos canales tienen un bajo volumen muerto para reducir el ensanchamiento de banda y la alta superficie de área para aumentar el volumen de fase estacionaria. Reportes recientes han descrito unidades microfabricadas con inyectores, columnas y detectores interconectados.[14] Un instrumento fue diseñado específicamente para la medición de vapores de tricoloroetileno debido a la migración de compuestos orgánicos volátiles de suelos o aguas subterráneas contaminadas. La CG miniatura pudo ser desplegada en campo y fue capaz de detectar vapores en la escala sub ppb.

Cromatografía de gases multidimensional

En la CG multidimensional, dos o más columnas capilares de diferentes selectividades son conectadas en series. Por lo tanto, con dos columnas, una puede contener una fase estacionaria no polar, mientras que la segunda puede tener una fase estacionaria polar. El someter una muestra a una separación en una dimensión seguida por separaciones en una o más dimensiones adicionales puede dar origen a una selectividad y resolución extremadamente alta.

La CG multidimensional puede tomar diversas formas. En una implementación, llamada **corte del centro**, una porción del eluyente de la primera columna que contiene la especie de interés es transferida a una segunda columna para una nueva separación.[15] Este método ha sido implementado con éxito en la instrumentación comercial.

En otro método, conocido como CG de dos dimensiones o CG × CG, el eluyente de la primera columna es transferido continuamente a una segunda columna corta.[16] Aunque el poder de resolución de la segunda columna es necesariamente limitado, el hecho de que una columna la preceda produce separaciones de alta resolución. Este enfoque también ha sido desarrollado en la instrumentación comercial.

Las técnicas de CG multidimensional también han sido combinadas con la espectrometría de masas, resultando en separaciones que no son solo de alta resolución sino que también son capaces de detectar componentes menores, distinguirlos de compuestos estrechamente relacionados y descifrar especies que eluyen simultáneamente.[17]

[14] S. Zampolli et al., *Sens. Actuators*, B, **2009**, *141*, 322, DOI:10.1016/j.snb.2009.06.021; S. K. Kim, H. Chang, y E. T. Zellers, *Anal. Chem.*, **2011**, *83*, 7198, DOI: 10.1021/ac201788q.
[15] P. Q. Tranchida, D. Sciaronne, P. Dugo, y L. Mondello, *Anal. Chim. Acta*, **2012**, *716*, 66, DOI: 10.1016/j.aca.2011.12.015.
[16] M. Adahchour, J. Beens, y U. A. Th. Brinkman, *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1186, 67, DOI: 10.1016/j.chroma.2008.01.002.
[17] T. Veriotti y R. Sacks, *Anal. Chem.*, **2003**, *75*, 4211, DOI: 10.1021/ac020522s.

32D CROMATOGRAFÍA GAS-SÓLIDO

La cromatografía gas-sólido está basada en la adsorción de sustancias gaseosas en superficies sólidas. Los coeficientes de distribución generalmente son más grandes que aquellos para la cromatografía de gas-líquido. Esta propiedad hace útil a la cromatografía gas-sólido para separar especies que no son retenidas por las columnas de gas-líquido, como los componentes del aire, el sulfuro de hidrógeno, el disulfuro de carbono, los óxidos de nitrógeno, el monóxido de carbono, el dióxido de carbono y los gases raros.

La cromatografía gas-sólido se realiza tanto con columnas empacadas como con columnas tubulares abiertas. Para estas últimas se fija una capa delgada del adsorbente a las paredes internas del capilar. Dichas columnas a veces son llamadas **columnas tubulares abiertas de capa porosa** o columnas PLOT. La **figura 32.16** muestra una aplicación típica de una columna PLOT.

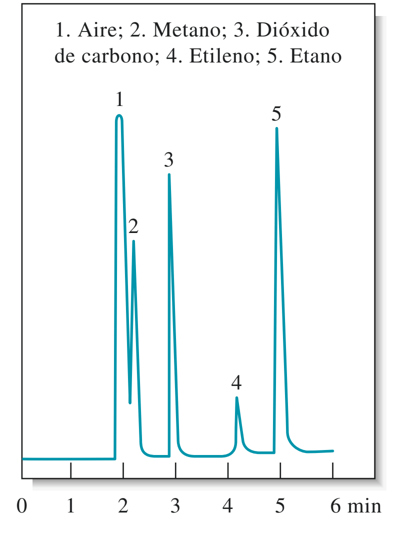


Figura 32.16 Cromatograma gas-sólido típico en una columna PLOT.

TAREA EN LÍNEA

Realice una búsqueda en internet y encuentre diferentes fabricantes de instrumentos para cromatografía de gases. Encuentre una compañía que fabrique tanto instrumentos de CG de primera calidad como instrumentos de CG de rutina. Investigue las características de ambos tipos de sistemas de CG. Compare y contraste estas características. Ponga mucha atención en la comparación del tamaño del horno, la incertidumbre en la temperatura del horno, la capacidad de programar la temperatura, el tipo de detectores disponibles y el tipo y la sofisticación del sistema de análisis de datos. Encuentre una compañía de instrumentos que fabrique un CG multidimensional y explique si se trata de CG de dos dimensiones exhaustivo, de CG de corte del centro multidimensional o de ambos. ¿Puede el sistema ser interconectado de manera conveniente a un espectrómetro de masas?

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

***32.1** ¿En qué difiere la cromatografía gas-líquido de la cromatografía gas-sólido?

32.2 ¿Por qué la cromatografía gas-sólido no se utiliza tanto como la cromatografía gas-líquido?

***32.3** ¿Qué tipo de mezclas son separadas por cromatografía gas-sólido?

32.4 ¿Qué tipos de medidores de flujo son utilizados en CG?

***32.5** Describa un cromatograma y explique qué tipo de información contiene.

32.6 ¿Qué significa programar la temperatura en la cromatografía de gases?

***32.7** Describa las diferencias físicas entre las columnas capilares y las empacadas. ¿Cuáles son las ventajas y desventajas de cada una?

32.8 ¿Qué variables se deben controlar si se desea obtener datos cualitativos satisfactorios de los cromatogramas?

***32.9** ¿Qué variables se deben controlar si se desea obtener datos cuantitativos satisfactorios de los cromatogramas?

32.10 Describa el principio en que se basa cada uno de los siguientes detectores de CG: *a)* conductividad térmica, *b)* ionización por flama, *c)* captura de electrones, *d)* termoiónico y *e)* fotoionización.

***32.11** ¿Cuáles son las principales ventajas y limitaciones de cada uno de los detectores enlistados en el problema 32.10?

32.12 ¿Qué son los métodos *acoplados* de cromatografía de gases? Describa brevemente tres métodos acoplados.

***32.13** ¿Qué son las columnas tubulares abiertas megaboro? ¿Por qué se utilizan?

32.14 ¿En qué difieren las siguientes columnas capilares? *a)* columnas PLOT *b)* columnas WCOT *c)* columnas SCOT

***32.15** ¿Por qué las fases estacionarias de la cromatografía de gases suelen ser enlazadas o entrecruzadas? ¿Qué significan estos términos?

32.16 ¿Qué propiedades debe tener la fase estacionaria líquida para la cromatografía de gases?

***32.17** ¿Cuáles son las ventajas de las columnas capilares de sílice fundida comparadas con las columnas de vidrio o de metal?

32.18 ¿Cuál es el efecto del grosor de la película de la fase estacionaria en los cromatogramas de gas?

***32.19** Enumere las variables que conducen a *a)* un ensanchamiento de las bandas y *b)* una separación de las bandas en la cromatografía de gas-líquido.

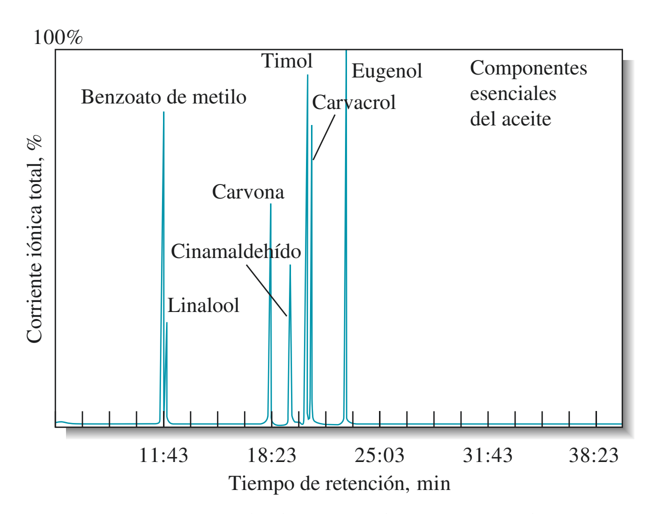
32.20 Un método para la determinación cuantitativa de la concentración de los componentes de una mezcla analizada por cromatografía de gases es el método de la normalización de áreas. En este método es necesaria la elución completa de todos los componentes de la mezcla. El área de cada pico es entonces medida y corregida para las diferencias en la respuesta del detector para los diferentes eluidos. Esta corrección se logra al dividir el área por un factor de corrección determinado empíricamente. La concentración del analito se encuentra a partir de la proporción de esta área corregida con el área total corregida de todos los picos. Para un cromatograma que contiene tres picos, las áreas relativas encontradas fueron de 16.4, 45.2 y 30.2 en orden creciente del tiempo de retención. Calcule el por ciento de cada compuesto si las respuestas relativas del detector fueron 0.60, 0.78 y 0.88, respectivamente.

***32.21** Las áreas de los picos y las respuestas relativas del detector son utilizadas para determinar la concentración de cinco especies en una muestra. Debe utilizarse el método de la normalización del área descrito en el problema 32.20. Las áreas relativas para los cinco picos cromatográficos están en la tabla que se muestra a continuación. También se muestran las respuestas relativas del detector. Calcule el porcentaje de cada componente en la mezcla.

Compuesto	Área del pico relativa	Respuesta del detector relativa
A	32.5	0.70
B	20.7	0.72
C	60.1	0.75
D	30.2	0.73
E	18.3	0.78

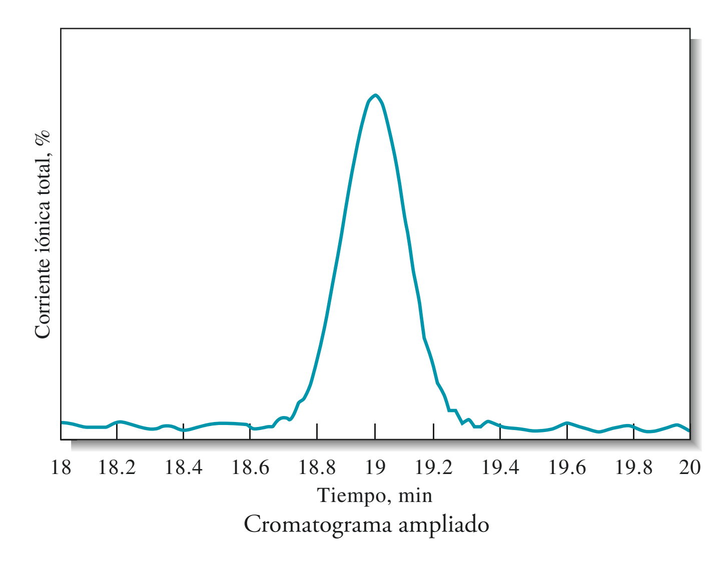
32.22 Para los datos del ejemplo anterior, compare el método de los estándares externos con el método del estándar interno. Grafique la altura del pico del analito contra el por ciento del analito y determine la especie desconocida sin utilizar los resultados del estándar interno. ¿Sus resultados son más precisos utilizando el método del estándar interno? De ser así, explique por qué motivos.

32.23 **Desafío:** El cinamaldehído es el componente responsable del sabor de la canela. También es un potente compuesto antimicrobiano presente en su aceite esencial (véase M. Friedman, N. Kozukue, y L. A. Harden, *J. Agric. Food Chem.*, **2000**, *48*, 5702, DOI: 10.1021/jf000585g). En la figura se observa la respuesta CG de una mezcla artificial que contiene seis componentes del aceite esencial y benzoato de metilo como estándar interno.



Cromatograma (Tomado de M. Friedman, N. Kozukue, y L.A. Harden, *J. Agric. Food Chem.*, **2000**, *48*, 5702. Copyright 2000 American Chemical Society.)

a) La siguiente figura es una ampliación ideal de la región cercana al pico del cinamaldehído.



Cromatograma ampliado

Determine el tiempo de retención para el cinamaldehído.

b) A partir de la figura en la parte *a)*, determine el número de platos teóricos para la columna.

c) La columna de sílice fundida era de 0.25 mm 30 cm con una película de 0.25 μm. Determine la altura equivalente a un plato teórico a partir de los datos en los incisos *a)* y *b)*.

d) Se obtuvieron datos cuantitativos utilizando el benzoato de metilo como estándar interno. Se obtuvieron los siguientes resultados para las curvas de calibración del cinamaldehído, el eugenol y

el timol. Los valores debajo de cada componente representan el área del pico del componente dividida entre el área del pico del estándar interno.

Concentración, mg muestra/ 200 μL	Cinamaldehído	Eugenol	Timol
0.50		0.4	
0.65			1.8
0.75	1.0	0.8	
1.10		1.2	
1.25	2.0		
1.30			3.0
1.50		1.5	
1.90	3.1	2.0	4.6
2.50	4.0		5.8

Determine las ecuaciones de la curva de calibración para cada componente. Incluya los valores de R^2.

e) A partir de los datos en la parte *d)*, determine cuál de los componentes tiene la mayor sensibilidad en la curva de calibración y cuál tiene la menor.

f) Una muestra que contiene los tres aceites esenciales en la parte *d)* dio las áreas de los picos relativas al área del estándar interno: cinamaldehído, 2.6; eugenol, 0.9; y timol, 3.8. Determine las concentraciones de cada aceite en la muestra y las desviaciones estándar de las concentraciones.

g) Se realizó un estudio de la descomposición del cinamaldehído en aceite de canela. El aceite fue calentado durante varios tiempos a diferentes temperaturas. Se obtuvieron los siguientes datos:

Temp, °C	Tiempo, min	% de cinamaldehído
25, inicial		90.9
40	20	87.7
	40	88.2
	60	87.9
60	20	72.2
	40	63.1
	60	69.1
100	20	66.1
	40	57.6
	60	63.1
140	20	64.4
	40	53.7
	60	57.1
180	20	62.3
	40	63.1
	60	52.2
200	20	63.1
	40	645
	60	63.3
210	20	74.9
	40	73.4
	60	77.4

Utilice ANOVA para determinar si hay un efecto de la temperatura sobre la descomposición del cinamaldehído. De la misma manera, determine si hay un efecto del tiempo de calentamiento.

h) Con los datos cel inciso *g)*, asuma que la descomposición empieza a 60 ºC. Pruebe la hipótesis que plantea que no hay efecto de la temperatura ni del tiempo.



CAPÍTULO 33 Cromatografía líquida de alta resolución



Sonja Flemming/CBS via Getty Images

La cromatografía líquida de alta resolución se ha vuelto una herramienta analítica indispensable. Los laboratorios criminalísticos de los dramas forenses y policíacos que aparecen en la televisión, como *NCIS: Los Angeles*, *CSI*, *CSI: New York*, *CSI: Miami* y *La Ley y el Orden*, suelen usar la HPLC durante el procesamiento de evidencia. La fotografía muestra al técnico de laboratorio de *NCIS*, Abby Sciuto (Pauley Perrette), explicando los resultados de un análisis de HPLC al agente especial LeRoy Jethro Gibbs (Mark Harmon).

Este capítulo considera la teoría y la práctica de la HPLC, incluyendo las formas de cromatografía por partición, adsorción, intercambio iónico, exclusión molecular, afinidad y quiral. La HPLC no solo tiene aplicaciones en las ciencias forenses, sino también en bioquímica, ciencias ambientales, ciencias de los alimentos, química farmacéutica y toxicología.

La cromatografía líquida de alta resolución es el tipo de cromatografía por elución más versátil y más utilizado. La técnica es utilizada por científicos para separar y determinar especies en una variedad de materiales orgánicos, inorgánicos y biológicos. En la cromatografía líquida, la fase móvil es un disolvente líquido que contiene a la muestra en la forma de una mezcla de solutos. Los tipos de cromatografía líquida de alta resolución suelen clasificarse con base en su mecanismo de separación o según el tipo de fase estacionaria. Estos incluyen: 1) **cromatografía de partición**, o **cromatografía líquido-líquido**; 2) **cromatografía de adsorción** o **cromatografía líquido-sólido**; 3) **cromatografía de intercambio iónico** o **cromatografía iónica**; 4) **cromatografía de exclusión molecular**; 5) **cromatografía de afinidad**, y 6) **cromatografía quiral**.

En el pasado, la cromatografía líquida se llevaba a cabo en columnas de vidrio que tenían diámetros interiores de entre 10 y 50 mm. Las columnas se empacaban con partículas sólidas con una longitud de 50 a 500 cm, las cuales estaban cubiertas con un líquido adsorbido que formaba la fase estacionaria. Para asegurar velocidades de flujo razonables a través de esta fase, el tamaño de partícula del sólido se mantenía en un máximo de 150 a 200 μm. Aun con estas partículas, las velocidades de flujo eran cuando mucho de unas décimas de mililitro por minuto. Los intentos de acelerar este procedimiento clásico mediante la aplicación de vacío o presión no eran efectivos debido a que los aumentos en las velocidades de flujo estaban acompañados de incrementos en la altura de plato y disminuciones en la eficiencia de la columna.

En las fases iniciales del desarrollo de la teoría de la cromatografía líquida se hizo evidente que se conseguirían notables disminuciones en la altura de plato si el tamaño de la partícula de los empacamientos se disminuía. Este efecto se muestra en los datos de la figura 33.1. Observe que el mínimo mostrado en la figura 31.13a (página 873) no se alcanza en ninguna de estas gráficas. La razón de esta diferencia es que la difusión en los líquidos es mucho más lenta que en los gases y, por lo tanto, su efecto en la altura de plato se observa solo cuando hay velocidades de flujo extremadamente bajas.

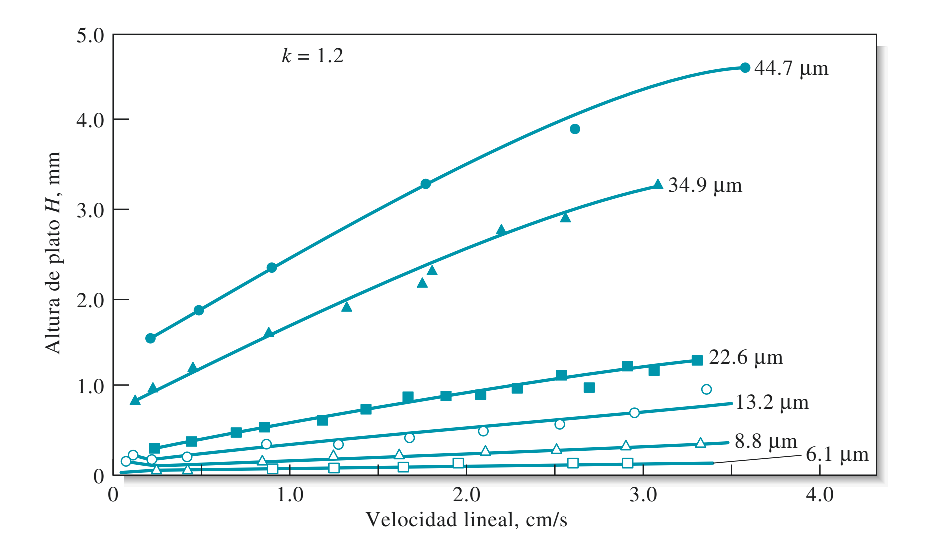


Figura 33.1 Efecto del tamaño de las partículas del empacamiento y de la velocidad de flujo en la altura de plato en cromatografía líquida. (Tomado de R. E. Majors, *J. Chromatogr. Sci.*, **1973**, vol. 11, (2), 1973: 88-95, fig. 5. Reimpreso con permiso de Oxford University Press.)

No fue sino hasta finales de la década de 1960 que se desarrolló la tecnología para producir y usar empacamientos que tenían partículas con diámetros tan pequeños que iban de 3 a 10 μm. Esta tecnología requería instrumentos capaces de bombear presiones mucho más altas que los dispositivos simples que les precedieron. De manera simultánea se desarrollaron detectores para el monitoreo continuo de los efluentes de las columnas. El nombre **cromatografía líquida de alta resolución** (HPLC, por sus siglas en inglés) suele utilizarse para diferenciar esta tecnología de los procedimientos cromatográficos en columna simples que le precedieron.[1] Sin embargo, la cromatografía en columna simple sigue siendo utilizada de manera considerable con fines preparativos.

La **cromatografía líquida de alta resolución**, HPLC, es un tipo de cromatografía que combina una fase móvil líquida y una fase estacionaria finamente dividida. Con el fin de obtener velocidades de flujo satisfactorias, el líquido debe ser presurizado a varios cientos o más de libras por pulgada cuadrada.

Las aplicaciones de los tipos más utilizados de HPLC para varias especies de analito se muestran en la **figura 33.2**. Observe que los varios tipos de cromatografía líquida tienden a ser complementarios en su aplicación. Por ejemplo, para analitos que tienden masas moleculares mayores a 10 000 se utiliza uno de los dos métodos de exclusión molecular; permeación en gel para especies no polares y filtración en gel para especies polares o compuestos iónicos. Para especies iónicas, la cromatografía de intercambio iónica suele ser el método de elección. En la mayoría de los casos, para moléculas pequeñas no iónicas, los métodos de inversión de fases suelen ser adecuados.

33A INSTRUMENTACIÓN

Es necesario bombear presiones de varios cientos de atmósferas para alcanzar velocidades de flujo razonables para los empacamientos con partículas que están en el intervalo de 3 a 10 μm, las cuales son comunes en la cromatografía líquida moderna. Debido a estas altas presiones, los equipos para cromatografía líquida de alta resolución tienden a ser considerablemente más elaborados y más costosos que los que se utilizan en otros tipos de cromatografía. La **figura 33.3** es un diagrama que muestra los principales componentes de un instrumento de HPLC.

[1]Para una descripción detallada de los sistemas de HPLC, véase L. R. Snyder, J. J. Kirkland y J. W. Dolan, *Introduction to Modern Liquid Chromatography,* 4a. ed., Hoboken, NJ: Wiley, 2010; V. Meyer, *Practical High Performance Liquid Chromatography,* 5a. ed., Chichester, RU:Wiley 2010.

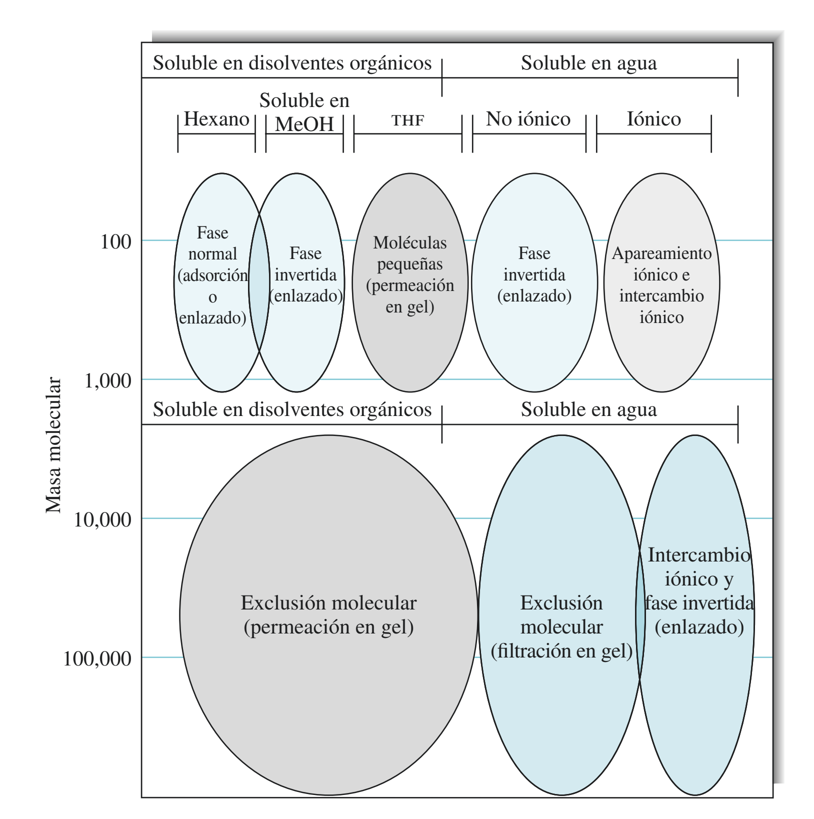


Figura 33.2 Aplicaciones de la cromatografía líquida. Los métodos se pueden escoger con base en la solubilidad y la masa molecular. En muchos casos, los métodos de fase invertida son apropiados para las moléculas pequeñas. Las técnicas hacia la parte baja del diagrama son más adecuadas para estudiar moléculas de alta masa molecular ($M > 2000$). (*High Performance Liquid Chromatography*, 2a. ed., S. Lindsay y H. Barnes, eds. Copyright 1987, 1992, Thames Polytechnic, Londres, RU. Nueva York: Wiley, 1992.)

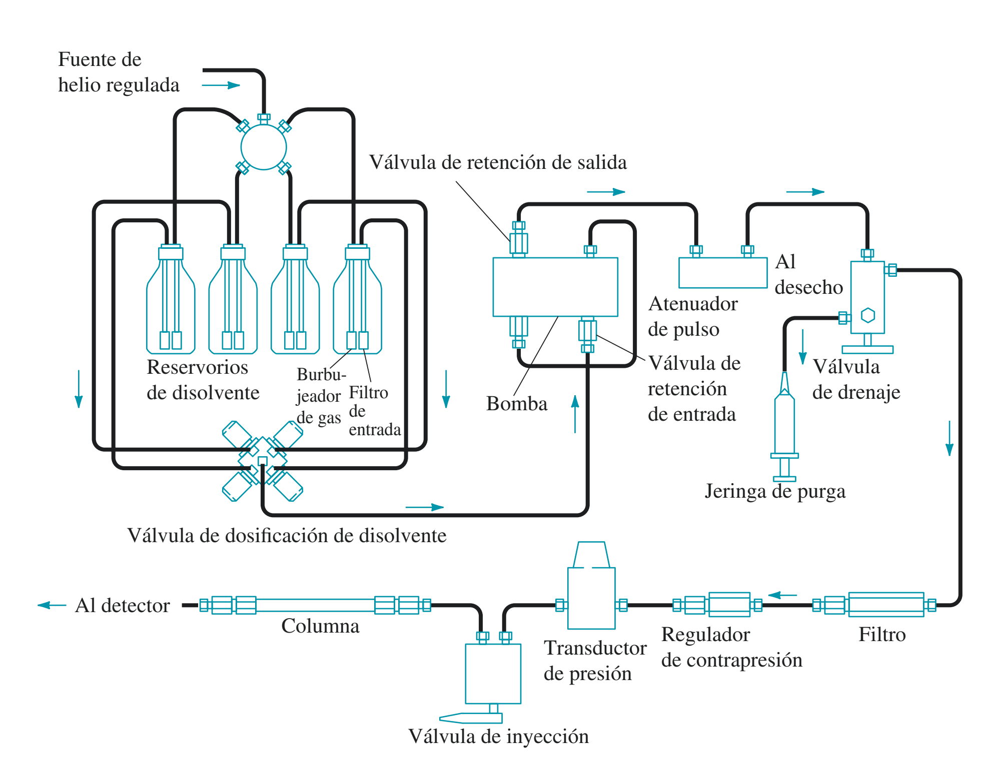


Figura 33.3 Diagrama de bloques que muestra los componentes de un típico aparato para HPLC. (Cortesía de PerkinElmer, Inc., Waltham, MA.)

33A.1 Reservorios de fase móvil y sistemas de tratamiento de disolventes

Los instrumentos modernos de HPLC están equipados con uno o más reservorios de vidrio, cada uno de los cuales contiene un mínimo de 500 mL de disolvente. Generalmente se toman precauciones para remover los gases disueltos y el polvo de los líquidos. Los gases disueltos pueden producir velocidades de flujo no reproducibles y ensanchamiento de banda. Los instrumentos para eliminar gases pueden consistir en un sistema de bombeo de vacío, un sistema de destilación, un dispositivo para agitar o calentar, o, como se muestra en la figura 33.3, un sistema de **burbujeo** en el que los gases disueltos se eliminan de la disolución por medio de pequeñas burbujas de un gas inerte que no es soluble en la fase móvil.

El **burbujeo** es un proceso en el que los gases disueltos se eliminan de un disolvente por medio de burbujas de un gas inerte e insoluble.

Una elución con un solo disolvente o una mezcla de disolventes de composición constante se denomina **elución isocrática**. En la **elución en gradiente**, se utilizan dos (y a veces más) sistemas de disolventes que difieren de manera significativa en polaridad y cuya composición es variada durante la separación. Las proporciones de los dos disolventes se varían de manera preprogamada, algunas veces de manera continua y otras mediante una serie de pasos. Como se muestra en la **figura 33.4**, la elución en gradiente suele mejorar la eficiencia de separación, de la misma manera en que programar la temperatura ayuda en la cromatografía de gases. Los instrumentos modernos de HPLC a menudo están equi-

La **elución isocrática** en HPLC es aquella en la cual la composición de disolvente permanece constante.

La **elución en gradiente** en HPLC es aquella en la cual la composición de disolvente se cambia de manera continua o en una serie de pasos (de manera escalonada).

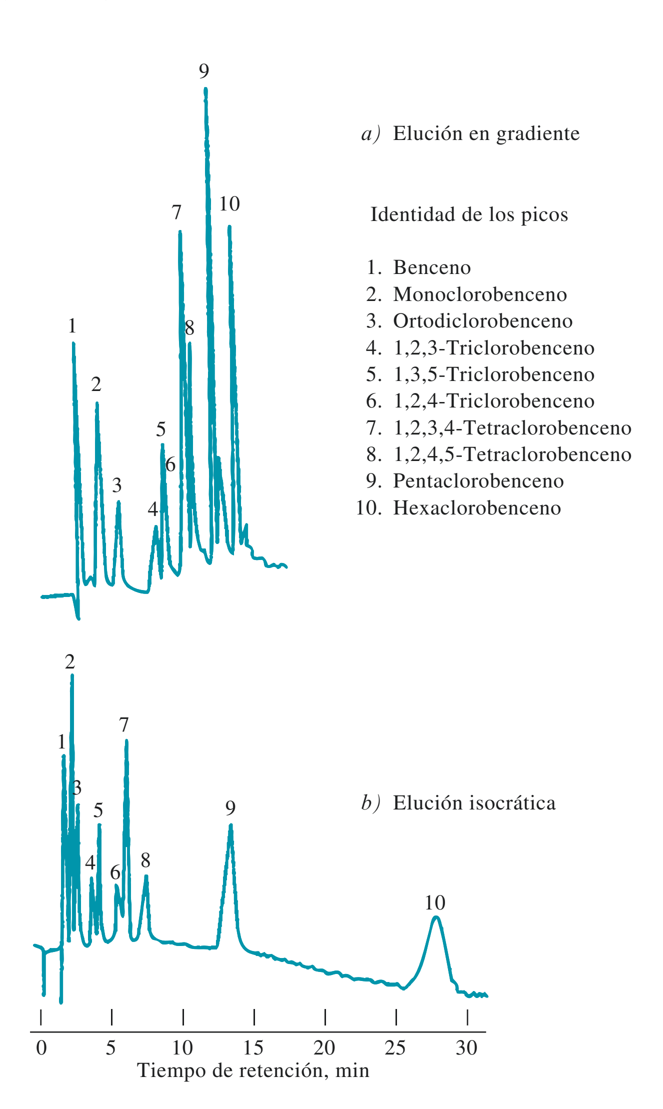


Figura 33.4 Mejora en la eficiencia de separación mediante el uso de elución en gradiente. (J. J. Kirkland, *Modern Practice of Liquid Chromatography,* p. 88. Nueva York: Interscience, 1971. Reimpreso con permiso del Chromatography Forum of the Delaware Valley.)

pados con válvulas de dosificación que introducen líquidos de dos o más reservorios a velocidades que se pueden variar de manera continua (véase la figura 33.3).

33A.2 Sistemas de bombeo

Los requerimientos para las bombas utilizadas en cromatografía líquida incluyen 1) la generación de presiones de más de 6000 psi (lb/in^2), 2) salida libre de pulsos, 3) velocidades de flujo de 0.1 a 10 mL/min, 4) reproducibilidades de flujo relativas de 0.5% o mejores, y 5) resistencia a la corrosión por una variedad de disolventes. Las altas presiones generadas por las bombas de cromatografía líquida no presentan el riesgo de explosión debido a que los líquidos no son altamente compresibles. Por lo tanto, la ruptura de un componente solo produce la fuga de disolventes. Sin embargo, dichas fugas pueden provocar incendios o representar un riesgo ambiental en el caso de algunos disolventes.

Se utilizan dos tipos principales de bombas en los instrumentos de HPLC: las bombas tipo jeringa impulsadas por tornillos y las bombas de tipo émbolo. Las bombas de tipo oscilante se utilizan en casi todos los instrumentos comerciales. Las bombas tipo jeringa producen una salida libre de pulsos cuya velocidad se controla con facilidad. Sin embargo, tienen una capacidad relativamente baja (alrededor de 250 mL) y son poco prácticas cuando se deben cambiar los disolventes. La **figura 33.5** ilustra los principios de operación de una bomba de émbolo. Este dispositivo consiste en una pequeña cámara cilíndrica que se llena y se vacía mediante el movimiento hacia atrás y hacia adelante de un pistón. El bombeo produce un flujo pulsado que debe ser atenuado después debido a que los pulsos aparecen como ruido basal en el cromatograma. Los instrumentos modernos de HPLC utilizan una bomba de doble cabeza o cámaras elípticas para minimizar estas pulsaciones. Las ventajas de las bombas de émbolo incluyen su pequeño volumen interno (de 35 a 400 μL), su alta presión de salida (de hasta 10,000 psi), su facilidad para adaptarlas a la elución en gradiente y sus velocidades de flujo contantes, las cuales son en gran medida independientes de la contrapresión de la columna y la viscosidad del disolvente.

Como parte de sus sistemas de bombeo, muchos sistemas comerciales están equipados con dispositivos controlados por computadora para medir la velocidad de flujo mediante la determinación de la caída de presión a través de un restrictor localizado en la salida de la bomba. Cualquier diferencia en la señal producida por una válvula preconfigurada se utiliza posteriormente para incrementar o disminuir la velocidad del motor de la bomba. La mayoría de los instrumentos también tienen maneras de variar la composición del disolvente tanto en forma continua como en forma escalonada. Por ejemplo, el instrumento mostrado en la figura 33.3 contiene una válvula dosificadora que permite mezclar hasta cuatro disolventes de manera preprogramada y continuamente variable.

33A.3 Sistemas de inyección de muestras

El método más utilizado para introducir las muestras en cromatografía líquida se basa en un asa de muestras, como la que se muestra en la **figura 33.6**. Estos dispositivos suelen ser parte

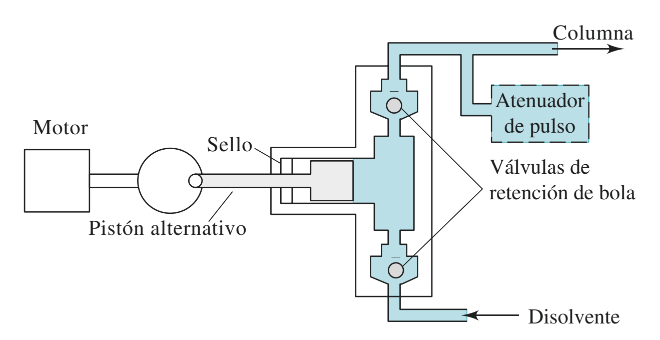
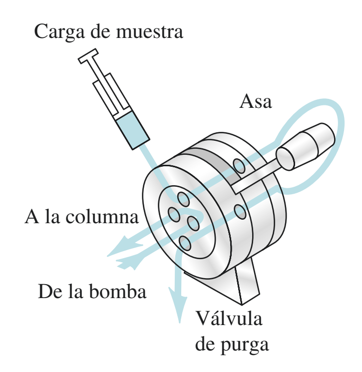


Figura 33.5 Bomba de émbolo para HPLC.

integral de los equipos para cromatografía líquida y tienen asas intercambiables capaces de permitir la elección del tamaño de muestra en un intervalo que va de 1 a 100 μL o más. La reproducibilidad de las inyecciones con un asa de muestreo típica es de unas cuantas décimas de un por ciento relativo. Muchos instrumentos de HPLC incorporan un sistema de muestreo automatizado con un inyector automático. Estos inyectores introducen volúmenes variables de manera continua a partir de contenedores en el sistema de muestreo automatizado.



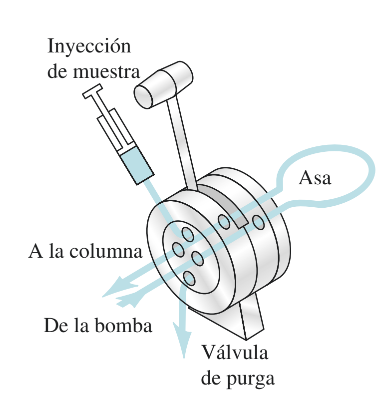


Figura 33.6 Asa de muestreo para cromatografía líquida. (Cortesía de Beckman Coulter, Fullerton, CA.)

33A.4 Columnas para HPLC

Las columnas para cromatografía líquida suelen construirse de tubería de acero inoxidable, aunque en ocasiones también se utiliza tubería de vidrio o de polímeros, tales como la polieteretercetona(PEEK). Además, también hay columnas de acero inoxidable recubiertas con vidrio o PEEK disponibles. Cientos de columnas empacadas de diferente tamaño y con diferentes empacamientos también se pueden comprar con distribuidores de suministros para HPLC. El costo de una columna no especializada, de tamaño estándar, va de 200 a más de 500 dólares. Las columnas especializadas, como las columnas quirales, pueden costar más de 1000 dólares.

Columnas analíticas

La mayoría de las columnas tienen una longitud de entre 5 y 25 cm, y tienen diámetros internos de 3 a 5 μm. Siempre se utilizan columnas rectas. El tamaño de partícula más común para los empacamientos es de 3 a 5 μm. Las columnas más utilizadas tienen de 10 a 15 cm de largo, 4.6 mm de diámetro interno y están empacadas con partículas de 5 μm. Las columnas de este tipo generan de 40,000 a 70,000 platos/m.

En la década de 1980 salieron al mercado microcolumnas con diámetros internos de 1 a 4.6 mm y longitudes de 3 a 7.5 cm. Estas columnas, que están empacadas con partículas de 3 o 5 μm, contienen hasta 100,000 platos/m y tienen como ventaja su velocidad y su consumo mínimo de disolvente. Esta última propiedad es sumamente importante debido a que los disolventes de alto grado de pureza que se requieren para la cromatografía líquida son costosos y se eliminan después de usarse. La **figura 33.7** ilustra la velocidad a la que se puede llevar a cabo una separación en una columna microboro. En este ejemplo se utilizó EM/EM para monitorear la separación de rosuvastatina de otros componentes del plasma humano en una columna de 5 cm de longitud con un diámetro interno de 1.0 mm. La columna fue empacada con partículas de 3 μm. Se requirieron menos de 3 minutos para esta separación.

Precolumnas

Se utilizan dos tipos de precolumnas. Se utiliza una precolumna entre el reservorio de fase móvil y el inyector para acondicionar la fase móvil y se le denomina **columna**

Se utiliza una **columna "de desperdicios"** entre el contenedor de la fase móvil y el inyector para acondicionar la fase móvil.

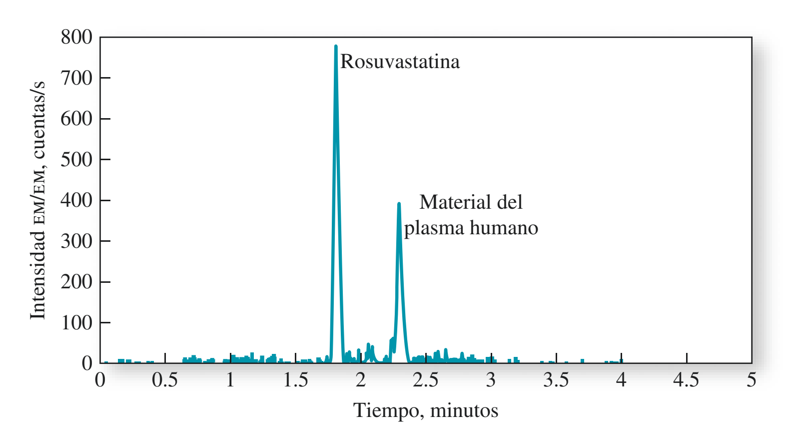
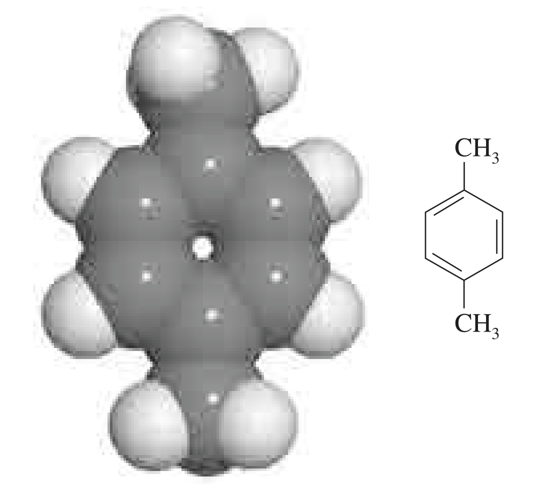


Figura 33.7 Separación por elución en gradiente de alta velocidad de la rosuvastatina de componentes relacionados en el plasma humano. Columna: 5 × 1.0 mm d.i. Luna C18.3 μm. Monitoreado por EM/EM a *m/z* = 488.2 y 264.2. (Reimpreso a partir de K. A. Oudhoff, T. Sangster, E. Thomas, I. D. Wilson, *J. Chromatogr. B*, **2006**, *832*, 191. Copyright 2006, con permiso de Elsevier.)



Modelo molecular del *p*-xileno. Hay tres isómeros del xileno: orto, meta, y para. El para-xileno se utiliza en la producción de fibras artificiales. El xilol es una mezcla de los tres isómeros y se utiliza como disolvente.

"de desperdicios". El disolvente se disuelve parcialmente en el empacamiento de sílice y asegura que la fase móvil se sature con ácido silícico antes de entrar a la columna analítica. Esta saturación minimiza las pérdidas de la fase estacionaria de la columna analítica.

Una **columna de protección** entre el inyector y la columna analítica remueve partículas y otras impurezas del disolvente.

Un segundo tipo de precolumna es la **columna de protección**, posicionada entre el inyector y la columna analítica. Una columna de protección es una columna corta empacada con una fase estacionaria similar a la de la columna analítica. El propósito de la columna de protección es prevenir que impurezas como los compuestos altamente retenidos y la materia particulada alcancen y contaminen a la columna analítica. La columna de protección se reemplaza de manera regular y sirve para incrementar la vida media de la columna analítica.

Control de temperatura de la columna

Para algunas aplicaciones no es necesario tener un control estricto de la temperatura y las columnas se operan a temperatura ambiente. Sin embargo, generalmente se obtienen cromatogramas mejores y más reproducibles cuando la temperatura de la columna se mantiene constante. Los instrumentos comerciales más modernos están equipados con calentadores que controlan la temperatura de las columnas en un intervalo que va desde unas décimas de grado con respecto a la temperatura ambiente hasta los 150 °C. También se pueden adaptar las columnas con sobrecubiertas de agua que son alimentadas desde un baño a temperatura constante para producir un control preciso de la temperatura. Para muchos cromatógrafos es esencial el control de la temperatura para obtener separaciones reproducibles.

Empacamientos de columna

Se utilizan dos tipos de empacamientos en la HPLC: *partículas peliculares* y *partículas porosas*. Las partículas peliculares originales eran perlas de vidrio o de polímero esféricas, no porosas, con diámetros de entre 30 y 40 μm. Una capa delgada, porosa, de sílice, alúmina, de una resina sintética de poliestireno-divinil benceno, o una resina de intercambio iónico se depositaba en la superficie de estas perlas. Las micropartículas porosas pequeñas han reemplazado por completo a estas partículas peliculares grandes. En años recientes se han reintroducido empacamientos peliculares pequeños (≈5 μm) para la separación de proteínas y biomoléculas grandes.

El empacamiento de partículas porosas para cromatografía líquida consiste en micropartículas porosas que tienen diámetros que van de los 3 a los 10 μm; generalmente se desea una distribución muy estrecha del tamaño de las partículas para un tamaño de partícula dado. Las partículas están compuestas de sílice, alúmina, la resina sintética de poliestireno-divinil benceno, o una resina de intercambio iónico. La sílice es por mucho el empacamiento más

común para cromatografía líquida. Las partículas de sílice suelen estar recubiertas de películas orgánicas, las cuales están unidas química o físicamente a la superficie. Los empacamientos de columna para modos cromatográficos específicos se describen en las secciones posteriores de este capítulo.

33A.5 Detectores para HPLC

El detector ideal para HPLC debe tener todas las características del detector ideal para CG enlistadas en la sección 32A.4, con la excepción de que no necesita tener un intervalo de temperaturas tan grande. Además, un detector de HPLC debe tener un volumen interno pequeño (volumen muerto) para minimizar el ensanchamiento de banda adicional de columna. El detector debe ser pequeño y compatible con el flujo de líquido. Por desgracia, no existe ningún sistema de detector universal altamente sensible para cromatografía líquida de alta resolución, así que el detector utilizado dependerá de la naturaleza de la muestra. La **tabla 33.1** enlista algunos de los detectores comunes y sus propiedades.[2]

Los detectores más utilizados para cromatografía líquida están basados en la absorción de radiación ultravioleta o visible (véase la **figura 33.8**). Es posible encontrar fotómetros y espectrofotómetros específicamente diseñados para utilizarse con columnas cromatográficas. Los fotómetros generalmente utilizan las líneas de 254- y 280-nm de una fuente de mercurio debido a que muchos grupos funcionales orgánicos absorben en esta región. Las fuentes de deuterio y las fuentes basadas en filamentos de tungsteno con filtros de interferencia también ofrecen una manera simple para detectar especies capaces de absorber radiación. Algunos instrumentos modernos están equipados con discos de filtros que contienen varios filtros de interferencia, los cuales pueden intercambiarse rápidamente. Los detectores espectrofotométricos son mucho más versátiles que los fotómetros y, por lo tanto, son ampliamente utilizados en los instrumentos de alta resolución. Los instrumentos más modernos utilizan detectores basados en arreglos de diodos que pueden desplegar un espectro completo mientras el analito sale de la columna.

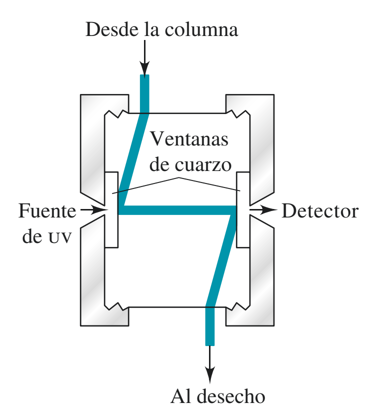


Figura 33.8 Detector de absorción UV/visible para HPLC.

TABLA 33.1

Desempeños de los detectores para HPLC*

Detector para HPLC	Disponible comercialmente	Masa LOD† (típica)	Intervalo lineal‡ (decenas)
Absorbancia	Sí	10 pg	3–4
Fluorescencia	Sí	10 fg	5
Electroquímico	Sí	100 pg	4–5
Índice de refracción	Sí	1 ng	3
Conductividad	Sí	100 pg–1 ng	5
Espectrometría de masas	Sí	< 1 pg	5
FTIR	Sí	1 μg	3
Dispersión de luz	Sí	1 μg	5
Actividad óptica	No	1 ng	4
Selectivo a elementos	No	1 ng	4–5
Fotoionización	No	< 1 pg	4

*Obtenido a partir de las obras de referencia de los fabricantes; F. Settle, ed., *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1997; E. S. Yeung y R. E. Synovec, *Anal. Chem.*, **1986**, *58*, 1237A, DOI: 10.1021/ac00125a002.
†Los límites de detección de masa LOD dependen del compuesto, instrumento y condiciones de HPLC, pero los incluidos en la tabla son los valores típicos de los sistemas comerciales cuando estos están disponibles.
‡Valores típicos de las fuentes.

[2]Para una descripción más extensa sobre los detectores de HPLC, véase D. A. Skoog, F. J. Holler, y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6a. ed., Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007, pp. 823-828.

La combinación de HPLC y un detector de espectrometría de masas produce una herramienta analítica muy poderosa, como se muestra en la figura 33.7. Este sistema CL/EM puede identificar los analitos que salen de la columna de HPLC, como se explica en el artículo 33.1.[3]

Otro detector que se aplica de manera considerable se basa en los cambios en el índice de refracción del solvente que son causados por las moléculas de analito. En comparación con la mayoría de los detectores enlistados en la tabla 33.1, el detector de índice de

ARTÍCULO 33.1

Cromatografía líquida CL/Espectrometría de masas EM y CL/EM/EM

La combinación de cromatografía líquida y espectrometría de masas parecería la mezcla perfecta entre separación y detección. Justo como en la cromatografía de gases, un espectrómetro de masas puede identificar especies a medida que eluyen de la columna cromatográfica; sin embargo, hay algunos problemas en el acoplamiento de estas dos técnicas. Se necesita una muestra en fase gaseosa para espectrometría de masas, mientras que la salida de una columna de CL es un soluto disuelto en un disolvente. Como primer paso, el disolvente debe ser vaporizado. Sin embargo, cuando se vaporizan, los solventes de CL producen un volumen de gas que es de 10 a 1000 veces más grande que el gas acarreador en CG. Por lo tanto, la mayor parte del disolvente también debe ser removido. Se han desarrollado varios dispositivos para resolver el problema que implica la remoción del disolvente y la interfaz con la columna de cromatografía. Hoy en día, la técnica más popular es la técnica de ionización a presión atmosférica de baja velocidad de flujo. Un diagrama de bloques de un sistema típico de CL/EM se muestra en la **figura 33A.1**. El sistema de HPLC suele ser un sistema de CL capilar de nanoescala con velocidades en el intervalo de los μL/min. De manera alternativa, algunas interfaces permiten velocidades de flujo tan altas como 1 a 2 mL/min, lo cual es típico para las condiciones de HPLC convencionales. Las fuentes de ionización más comunes son la ionización por electrorrocío y la ionización química a presión atmosférica (véase la sección 29D.2). La combinación de HPLC y espectrometría de masas tiene una alta selectividad, ya que los picos resueltos se pueden aislar monitoreando únicamente una masa seleccionada. La técnica de CL/EM puede proporcionar la “huella digital” de un eluido en particular, en lugar de depender del tiempo de retención, como el HPLC convencional. La combinación también puede proporcionar la masa molecular, así como la información estructural y un análisis cuantitativo exacto.[4]

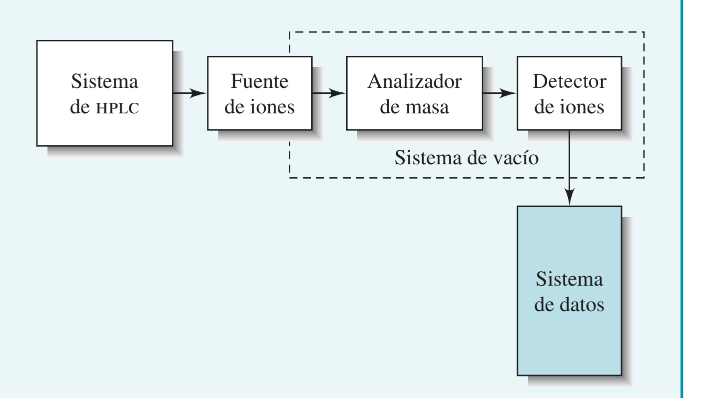


Figura 33A.1 Diagrama de bloque de un sistema CL/EM. El efluente desde la columna de CL se introduce a una fuente de ionización a presión atmosférica, como un electrorrocío o una fuente de ionización química. Los iones producidos son clasificados por el analizador de masa y detectados por el detector de iones.

Para algunas mezclas complejas, la combinación de CL y EM no proporciona suficiente resolución. En años recientes se ha vuelto factible acoplar dos o más analizadores de masas juntos en una técnica que se conoce como espectrometría de masas en tándem (véase la sección 29D.3). Cuando se combina con CL, el sistema de espectrometría de masas en tándem se denomina instrumento de CL/EM/EM. Los espectrómetros de masas en tándem suelen ser sistemas de cuadrupolo triple o espectrómetros de cuadrupolo con trampa iónica.

Para conseguir una mayor resolución de la que se puede conseguir con un cuadrupolo, el analizador de masas final de la EM en tándem puede ser un espectrómetro de tiempo de vuelo. Los espectrómetros de masas tipo sector también se combinan para producir sistemas en tándem. La resonancia ion-ciclotrón y los espectrómetros con trampa de iones se pueden operar de tal manera que proveen no solamente dos etapas de análisis de masas sino que proveen n etapas. Dichos sistemas EM^n proporcionan los pasos de análisis de manera secuencial dentro de un analizador de masas individual. Estos espectrómetros se han combinado con sistemas CL en instrumentos CL/EM^n.

---

v [3]Véase W. M. A. Niessen, *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*, 3a. ed., Boca Ratón: CRC Press, 2006; R. E. Ardrey, *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry: An Introduction*, Chichester, RU: Wiley, 2003.

[4]Para una revisión sobre los sistemas CL/EM comerciales, véase B. E. Erickson, *Anal. Chem.,* **2000**, *72*, 711A, DOI: 10.1021/ac0029758.

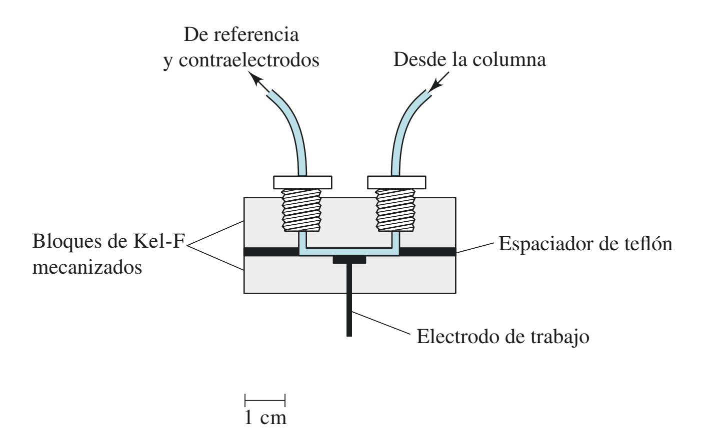


Figura 33.9 Celda amperométrica de capa fina para HPLC

refracción es general en vez de ser selectivo y responde a la presencia de todos los solutos. La desventaja de este detector es su sensibilidad un tanto limitada. También se han desarrollado varios detectores electroquímicos que están basados en mediciones potenciométricas, conductométricas y voltamétricas. Un ejemplo de un detector amperométrico se muestra en la **figura 33.9**.

33B CROMATOGRAFÍA DE PARTICIÓN

El tipo de HPLC más utilizado es la **cromatografía de partición,** en la que la fase estacionaria es un segundo líquido que es inmiscible en la fase móvil líquida. La cromatografía de partición se puede subdividir en cromatografía **líquido-líquido** y cromatografía **líquido-fase enlazada**. La diferencia entre las dos radica en la manera en que la fase estacionaria se mantiene en las partículas de soporte del empacamiento. El líquido permanece en su lugar por medio de adsorción física en la cromatografía líquido-líquido, mientras que en la cromatografía de fase enlazada se mantiene en su lugar por medio de enlaces químicos. En los inicios de la cromatografía de partición solo se utilizaba la modalidad líquido-líquido; sin embargo, ahora predominan los métodos de fase enlazada debido a que tienen una mayor estabilidad y compatibilidad con la elución en gradiente. Los empacamientos líquido-líquido están siendo relegados a ciertas aplicaciones especiales. En esta sección se limita la descripción a la cromatografía de partición en fase enlazada.[5]

En la **cromatografía de partición líquido-líquido** la fase estacionaria es un disolvente mantenido en su lugar mediante su adsorción a la superficie de las partículas empacadas.

En la **cromatografía líquido-fase enlazada**, la fase estacionaria es una especie orgánica que está unida a la superficie del empacamiento por medio de enlaces químicos.

33B.1 Empacamientos de fase enlazada

La mayoría de los empacamientos para cromatografía de fase enlazada se preparan por medio de una reacción de un organoclorosilano con los grupos –OH formados en la superficie de las partículas de sílice mediante la hidrólisis de ácido clorhídrico diluido caliente. El producto es un organosiloxano. La reacción para un sitio SiOH en la superficie de la partícula se puede escribir como donde R suele ser una cadena recta de octilo o un grupo ocildecilo. Otros grupos funcionales orgánicos que se han unido a superficies de

$$-\!\!\!\!\!\!\;\;\mathrm{Si}{-}\mathrm{OH} + \mathrm{Cl}{-}\mathrm{Si}(\mathrm{CH_3})_2{-}\mathrm{R} \longrightarrow -\mathrm{Si}{-}\mathrm{O}{-}\mathrm{Si}(\mathrm{CH_3})_2{-}\mathrm{R}$$

[5]Para un reporte sobre los mecanismos de retención en la cromatografía de fase enlazada, véase J. G. Dorsey y W. T. Cooper, *Anal. Chem.,* **1994**, *66*, 857a., DOI: 10.1021/ac00089a002.

sílice incluyen aminas alifáticas, éteres y nitrilos, así como hidrocarburos aromáticos. Por lo tanto, están disponibles muchas polaridades diferentes para la fase estacionaria enlazada.

33B.2 Empacamientos en fase normal y en fase inversa

Se pueden distinguir dos tipos de cromatografía de partición con base en las polaridades relativas de la fase móvil y de la fase estacionaria. Los primeros trabajos sobre cromatografía líquida se basaban en fases estacionarias altamente polares, como trietilen glicol o agua; un disolvente relativamente no polar, como el hexano o el éter *i*-propilo, servía entonces como fase móvil. Por razones históricas, este tipo de cromatografía se llama ahora **cromatografía en fase normal**. En la **cromatografía en fase inversa**, la fase estacionaria es no polar, generalmente un hidrocarburo, y la fase móvil es un disolvente relativamente polar (como agua, metano, acetonitrilo o tetrahidrofurano).[6]

En la **cromatografía de partición en fase normal** la fase estacionaria es polar y la fase móvil es no polar. En la **cromatografía de partición en fase inversa** la polaridad de estas fases se invierte.

En la cromatografía en fase normal el componente *menos* polar eluye primero; *aumentar* la polaridad de la fase móvil *disminuye* el tiempo de elución. En contraste, en la cromatografía en fase inversa el componente *más* polar es el primero que eluye, y *aumentar* la polaridad de la fase móvil *aumenta* el tiempo de elución.

En la cromatografía en fase normal el analito menos polar eluye primero. En la cromatografía en fase inversa el analito menos polar eluye al final.

Se ha estimado que más de tres cuartos de todas las separaciones por HPLC en la actualidad se llevan a cabo utilizando empacamientos de fase inversa, enlazada o de octildecil siloxano. Con tales preparaciones, los grupos de hidrocarburos de cadena larga se alinean de manera paralela uno al otro y de manera perpendicular a la superficie de la partícula, produciendo una superficie parecida a un cepillo, formada por hidrocarburos no polares. La fase móvil que se utiliza con estos empacamientos generalmente es una disolución acuosa que contiene varias concentraciones de disolventes, como metanol, acetonitrilo o tetrahidrofurano.

La **cromatografía de par iónico** es un subconjunto de la cromatografía en fase inversa en la que especies fácilmente ionizables se separan en columnas en fase inversa. En este tipo de cromatografía una sal orgánica que contiene un contraión orgánico grande, como el ion amonio cuaternario o el alquil sulfonato, se añade a la fase móvil como reactivo de apareamiento iónico. Se postulan dos mecanismos de separación. En el primero, el contraión forma un par iónico con carga con un ion soluto de carga opuesta en la fase móvil. Después, este par iónico se reparte en la fase estacionaria no polar provocando la retención diferencial de solutos con base en la afinidad del par iónico por las dos fases. De manera alternativa, los contraiones se retienen fuertemente por la fase estacionaria neutra normal e imparten carga a esta fase. La separación de iones de soluto orgánicos de carga opuesta ocurre por la formación de complejos de par iónico reversibles, siendo los solutos más fuertemente retenidos los que forman los complejos más fuertes con la fase estacionaria. Algunas separaciones únicas para compuestos iónicos y no iónicos en la misma muestra se pueden conseguir con esta forma de cromatografía de partición. La **figura 33.10** ilustra la separación de compuestos iónicos y no iónicos utilizando alquil-sulfonatos de varias longitudes de cadena como agentes apareantes de iones. Observe que la mezcla de los alquil-sulfonatos C_5 y C_7 produce los mejores resultados en la separación.

Modelo molecular del octildecil-siloxano.

33B.3 Elección de fases móviles y estacionarias

Una cromatografía de partición exitosa requiere de un balance adecuado entre las fuerzas intermoleculares de los tres participantes del proceso de separación: el analito, la fase móvil y la fase estacionaria. Estas fuerzas intermoleculares se describen cuantitativamente en términos de la polaridad relativa que posee cada uno de los tres componentes. En

[6] Para una discusión detallada sobre el HPLC de fase invertida, véase L. R. Snyder, J. J. Kirkland y J. W. Dolan, *Introduction to Modern Liquid Chromatography,* 3a. ed., caps. 6-7, Hoboken, NJ: Wiley, 2010.

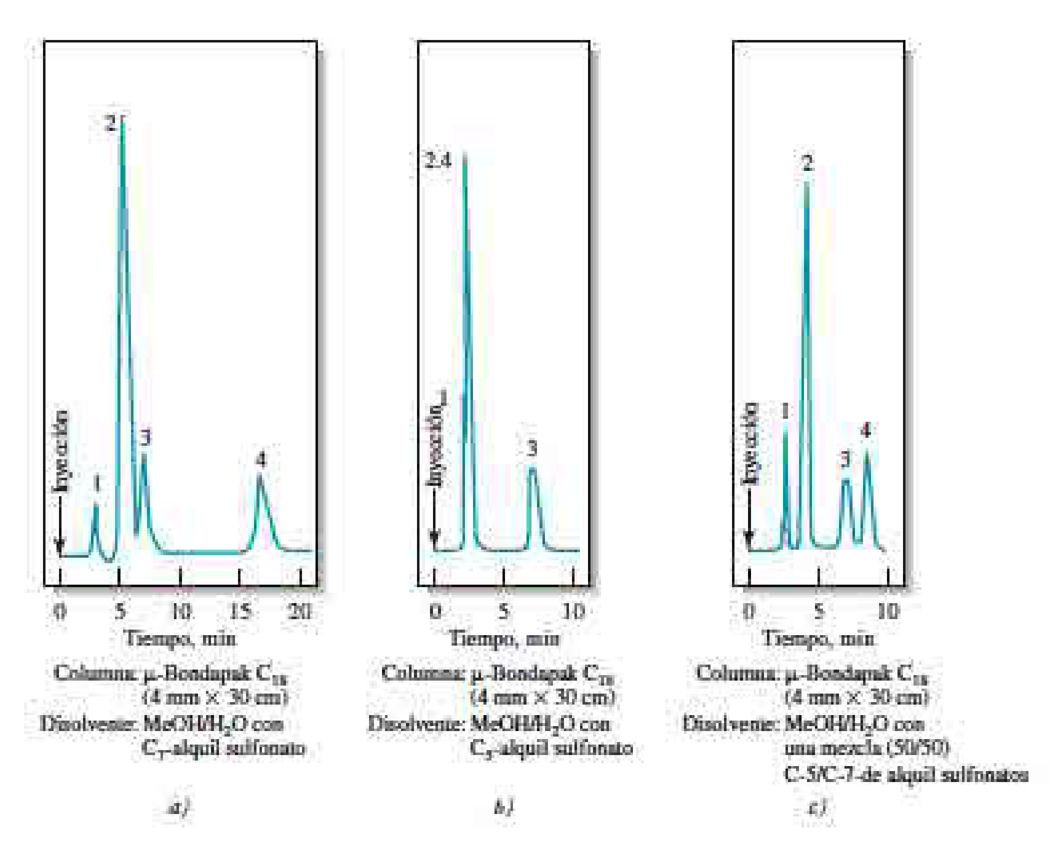
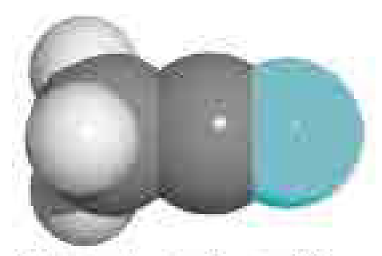


Figura 33.10 Cromatogramas que ilustran las separaciones de mezclas compuestos iónicos y no iónicos por cromatografía de apareamiento iónico. Compuestos: 1) niacinamida, 2) piridoxina, 3) riboflavina y 4) tiamina. A pH de 3.5, la niacinamida se ioniza fuertemente, mientras que la riboflavina no es iónica. La piridoxina y la tiamina se ionizan de manera débil. Columna: μ-Bondpak, C_{18}, 4 mm × 30 cm. Fase móvil: *a)* MeOH/H_2O con C_7-alquil sulfonato, *b)* MeOH/H_2O con C_5-alquil sulfonato, y *c)* MeOH/H_2O con una mezcla 1:1 de C_5- y C_7alquil sulfonato. (Cortesía de Waters Corp., Milford, MA.)

general, las polaridades para los grupos funcionales orgánicos más comunes en orden creciente son hidrocarburos < éteres < cetonas < aldehídos < amidas < alcoholes. El agua es más polar que los compuestos que contienen cualquiera de los grupos funcionales anteriores.

En general, al escoger una columna y una fase móvil la polaridad de la fase estacionaria y la polaridad de los analitos son apenas iguales: entonces se usa una fase móvil con una polaridad muy distinta para la elución. Este procedimiento tiende a ser más exitoso que uno en el que las polaridades del analito y de la fase móvil son iguales pero son diferentes a las de la fase estacionaria. En este último caso, la fase estacionaria no puede competir de manera exitosa por los componentes de la muestra; por lo tanto, los tiempos de retención se vuelven muy cortos para tener una aplicación práctica. En el otro extremo está la situación en que las polaridades del analito y de la fase estacionaria son muy parecidas; entonces, los tiempos de retención se vuelven extraordinariamente largos.

❮ El orden de polaridades de los disolventes comunes en la fase móvil es agua > acetonitrilo > metanol > etanol > tetrahidrofurano > propanol > ciclohexano > hexano.



Modelo molecular del acetonitrilo. El acetonitrilo ($CH_3C{\equiv}N$) es un disolvente orgánico ampliamense utilizado. Su uso como fase móvil en CL se debe a que es más polar que el metanol pero menos polar que el agua.

33B.4 Aplicaciones

La **figura 33.11** ilustra las aplicaciones típicas de la cromatografía de partición en fase enlazada para separar aditivos de las bebidas gaseosas y los insecticidas organofosforados. La **tabla 33.2** ilustra una variedad de muestras para las cuales se puede utilizar esta técnica.

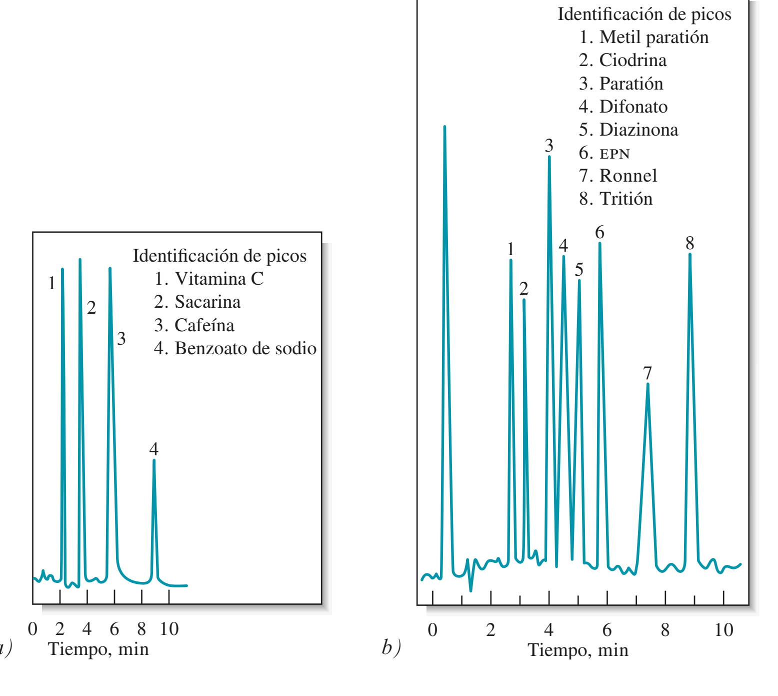


Figura 33.11 Aplicaciones típicas de la cromatografía de fase enlazada. *a)* Aditivos de bebidas gaseosas. Columna: 4.6 × 250 mm empacada con un empacamiento de fase enlazada polar (nitrilo). Elución isocrática con 6% de HOAC/94% H_2O. Velocidad de flujo: 1.0 mL/min. (Cortesía de BTR Separations, un afiliado de DuPont ConAgra.) *b)* Insecticidas organofosforados. Columna: 4.5 × 150 mm empacada con partículas de fase enlazada de 5μm C_8. Elución en gradiente: 67% de CH_3OH/33% H_2O a 80% de CH_3OH/20% H_2O. Velocidad de flujo: 2mL/min. Ambos utilizaron detectores de UV a 254 nm.

TABLA 33.2

Aplicaciones típicas de la cromatografía de partición de alta resolución

Campo	Mezclas típicas separadas
Farmacéuticos	Antibióticos, sedantes, esteroides, analgésicos
Bioquímica	Aminoácidos, proteínas, carbohidratos, lípidos
Productos alimenticios	Edulcorantes artificiales, antioxidantes, aflatoxinas, aditivos
Químicos industriales	Aromáticos condensados, surfactantes, agentes propulsores, colorantes
Contaminantes	Pesticidas, herbicidas, fenoles, bifenilos policlorados (BFPS)
Ciencias forenses	Fármacos, venenos, alcohol en sangre, narcóticos
Química clínica	Ácidos biliares, metabolitos de fármacos, extractos de orina, estrógenos

33C CROMATOGRAFÍA DE ADSORCIÓN

La cromatografía de adsorción, o cromatografía líquido sólido, es la forma clásica de cromatografía líquida y fue introducida por Tswett a principios del siglo xx. Debido al fuerte traslape entre la cromatografía de partición en fase normal y la cromatografía de adsorción, muchos de los principios y técnicas utilizadas para la última solo se aplican a la cromatografía de adsorción. De hecho, en muchas separaciones en fase normal el proceso de adsorción/desplazamiento rige la retención.

La sílice y la alúmina finamente divididos son las únicas fases estacionarias que se pueden utilizar para la cromatografía de adsorción. Se prefiere la sílice para la mayoría de las aplicaciones debido a su elevada capacidad de muestra. Las características de adsorción de las dos sustancias son paralelas una a la otra. Para ambas, los tiempos de retención se vuelven más largos a medida que la polaridad del analito se incrementa.

Debido a la versatilidad y disponibilidad de las fases estacionarias enlazadas, en los últimos años la cromatografía de adsorción tradicional con fases estacionarias sólidas ha dejado de ser utilizada y ha sido sustituida por la cromatografía de fase normal.

33D CROMATOGRAFÍA IÓNICA

En la sección 31D se describieron algunas aplicaciones de las resinas de intercambio iónico para llevar a cabo separaciones analíticas. Además, estos materiales son útiles como fases estacionarias para cromatografía líquida, donde son utilizados para separar especies con carga. La cromatografía iónica como se practica hoy en día fue desarrollada a mitad de la década de 1970, cuando se demostró que las mezclas de aniones y cationes podían ser resueltas en columnas de HPLC empacadas con resinas de intercambio aniónico o resinas de intercambio catiónico. En aquella época, la detección se llevaba a cabo mediante mediciones de conductividad, las cuales no eran óptimas debido a las altas concentraciones de electrolitos en la fase móvil. El desarrollo de columnas de intercambio de baja capacidad permitió el uso de fases móviles de baja fuerza iónica que después podían ser desionizadas (supresión de la ionización) para permitir la detección altamente sensible de la conductividad. En la actualidad, existen a la venta otros tipos de detectores para realizar cromatografía iónica, incluyendo detectores espectrofotométricos y electroquímicos.[7]

Hoy se emplean dos tipos de cromatografía iónica: **basada en supresores** y **de columna única**. Estos dos tipos difieren en el método que se usa para prevenir que la conductividad del electrolito que se está eluyendo interfiera en las mediciones de las conductividades del analito.

33D.1 Cromatografía iónica basada en supresores

Los detectores de conductividad tienen muchas de las propiedades del detector ideal. Pueden ser altamente sensibles, son universales para especies con carga y, como regla general, responden de manera predecible a los cambios de concentración. Más aún, dichos detectores son fáciles de operar, su construcción y manutención es poco costosa, pueden hacerse muy pequeños y ofrecen un servicio prolongado y sin problemas. La única limitación en el uso de detectores de conductividad, y lo que retrasó su aplicación generalizada en técnicas de cromatografía iónica hasta mediados de la década de 1970, es que se requieren altas concentraciones de electrolitos para eluir la mayor parte de los iones de analito en un tiempo razonable. Como resultado, la conductividad de los componentes de la fase móvil tiende a atenuar la conductividad de los iones de analito, reduciendo en gran medida la sensibilidad del detector.

❮ El detector de conductividad es muy útil en cromatografía iónica.

El problema creado por la elevada conductancia de los eluyentes fue resuelto en 1975 mediante la introducción de una **columna supresora de eluyente** inmediatamente después de la columna de intercambio iónico.[8] La columna supresora está empacada con una segunda resina de intercambio iónico que convierte eficientemente los iones del disolvente que está eluyendo a una especie molecular de ionización limitada sin afectar la conductividad debida a los iones de analito. Por ejemplo, cuando se están separando y determinando cationes, se escoge ácido clorhídrico como reactivo de elución, y la columna supresora es una resina de intercambio aniónico en la forma de hidróxido. El producto de la reacción en la columna supresora es agua, esto es

$$H^+(ac) + Cl^-(ac) + \text{resina}^+OH^-(s) \rightarrow \text{resina}^+Cl^-(s) + H_2O$$

Los cationes de analito no son retenidos por esta segunda columna.

---

[7]Para una breve descripción sobre la cromatografía iónica, véase J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **1987**, *59*, 335A, DOI: 10.1021/ac00131a002; P. R. Haddad, *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 266A, DOI: 10.1021/ac012440u. Para una descripción detallada del método, véase H. Small, *Ion Chromatography*, Nueva York: Plenum Press, 1989; J. S. Fritz y D. T. Gjerde, *Ion Chromatography*, 4a. ed., Weinheim, Alemania: Wiley-VCH, 2009.

[8]H. Small, T. S. Stevens, y W. C. Bauman, *Anal. Chem.*, **1975**, *47*, 1801, DOI: 10.1021/ac60361a017.

Para separaciones de aniones, el empacamiento supresor es la forma ácida de una resina de intercambio catiónico y el agente eluyente es bicarbonato o carbonato de sodio. La reacción en el supresor es

$$Na^+(ac) + HCO_3^-(ac) + resina^-H^+(s) \rightarrow resina\ Na^+(s)\ ^-H_2O_3(ac)$$

El ácido carbónico, que en su mayoría no se disocia, no contribuye de manera significativa a la conductividad.

En la **cromatografía iónica basada en supresor**, la columna de intercambio iónico está seguida de una **columna supresora**, o de una **membrana supresora**, que convierte un eluyente iónico en una especie no iónica que no interfiere con la detección conductimétrica de los iones de analito.

Un inconveniente asociado a las columnas supresoras originales fue la necesidad de regenerarlas periódicamente (cada 8 o 10 hr) con el fin de regresar el empacamiento de vuelta a su forma ácida o básica. En la década de 1980, sin embargo, se crearon micromembranas supresoras que operan de manera continua.[9] Por ejemplo, donde se debe remover carbonato o bicarbonato de sodio, se pasa el eluyente sobre una serie de membranas de intercambio catiónico ultradelgadas que lo separan de una corriente de disolución ácida de regeneración que fluye continuamente en la dirección opuesta. Los iones sodio del eluyente se intercambian con iones hidrógeno en la superficie interna de la membrana intercambiadora y posteriormente migran a la otra superficie para intercambiarse con los iones hidrógeno del reactivo regenerador. Los iones hidrógeno de la disolución de regeneración migran en la dirección contraria y, por lo tanto, preservan la neutralidad eléctrica. Los separadores de micromembrana son capaces de remover esencialmente todos los iones sodio de una disolución de NaOH 0.1 M con un flujo de eluyente de 2 mL/min.

La **figura 33.12** muestra dos aplicaciones de la cromatografía iónica basadas en una columna supresora y en detección conductimétrica. En cada una, los iones estaban presentes en el intervalo de partes por millón; el tamaño de muestra fue de 50 μL en un caso y

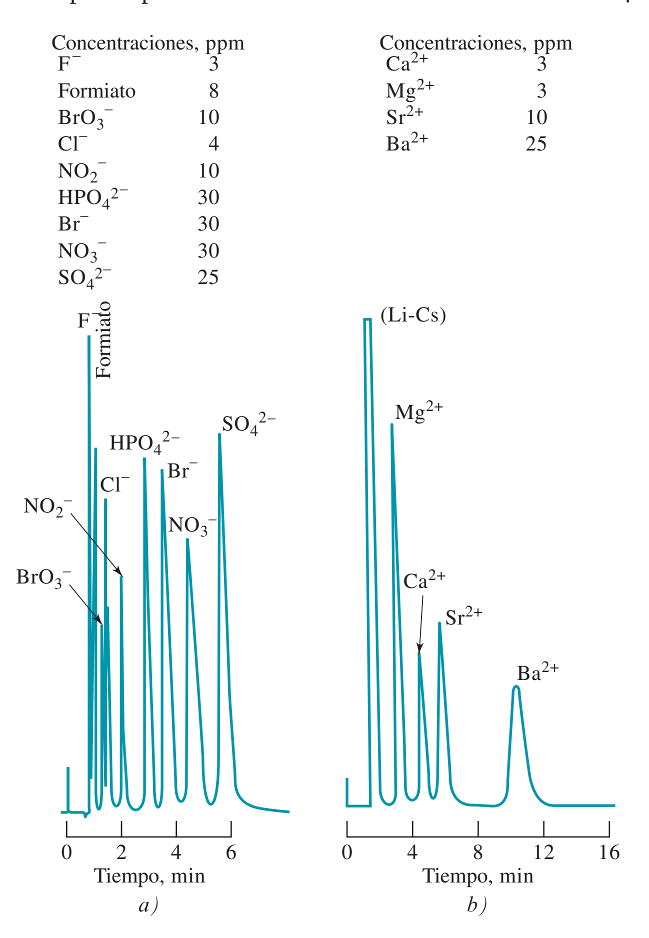


Figura 33.12 Aplicaciones típicas de la cromatografía iónica. *a)* Separación de aniones en una columna de intercambio aniónico. Eluyente: $NaHCO_3$ 0.0028 M/Na_2CO_3 0.0023 M. Tamaño de muestra: 50 mL. *b)* Separación de iones alcalinotérreos en una columna de intercambio catiónico. Eluyente: dihidrocloruro de fenilendiamina 0.025 M/HCl 0.0025 M. Tamaño de muestra: 100 mL. (Cortesía de Dionex, Inc., Sunnyvale, CA.)

[9]J. S. Fritz y D. T. Gjerde, *Ion Chromatography,* 4a. ed., caps. 6-7, Weincheim, Alemania:Wiley-VCH, 2009.

de 100 μL en el otro. El método es particularmente importante para el análisis de aniones debido a que no hay otro método rápido y conveniente para manejar muestras de este tipo.

33D.2 Cromatografía iónica en columna única

En el mercado también existe instrumentación para cromatografía iónica que no requiere de columnas supresoras. Este método depende de las pequeñas diferencias de conductividad entre los iones de la muestra y los iones que predominan en el eluyente. Para amplificar estas diferencias, se utilizan intercambiadores de baja capacidad que permiten la elución con disoluciones con bajas concentraciones de electrolitos. Más aún, se escogen eluyentes de baja conductividad.

La cromatografía iónica en columna única ofrece la ventaja de que no requiere equipo especial para la supresión. Sin embargo, de cierta manera es un método menos sensible para determinar aniones que los métodos de columna supresora.

En la **cromatografía de intercambio iónico de columna única**, los iones de analito se separan en un intercambiador iónico de baja capacidad por medio de un eluyente de baja fuerza iónica que no interfiere con la detección conductimétrica de los iones de analito.

33E CROMATOGRAFÍA DE EXCLUSIÓN MOLECULAR

La cromatografía de exclusión molecular, o cromatografía en gel, es una técnica poderosa y particularmente útil para especies de alta masa molecular.[10] Los empacamientos para la cromatografía de exclusión molecular constan de pequeñas partículas (~10 μm) de sílice o polímero que contienen una red de poros uniformes a los que pueden difundir las moléculas de soluto o de disolvente. Mientras están en los poros, las moléculas son efectivamente atrapadas y removidas del flujo de la fase móvil. El tiempo de residencia promedio de las moléculas de analito depende de su tamaño efectivo. Las moléculas que son significativamente más grandes que el tamaño de poro promedio del empacamiento son excluidas y, por lo tanto, no experimentan retención, lo que significa que viajan a través de la columna a la velocidad de la fase móvil. Las moléculas que son apreciablemente más pequeñas que los poros pueden penetrar a través del laberinto de poros, así que son retenidas por tiempos mayores; son las últimas en eluir. Entre estos dos extremos, existen moléculas de tamaño intermedio cuyo promedio de penetración en los poros del empacamiento depende de sus diámetros. El fraccionamiento que ocurre en este grupo de moléculas está directamente relacionado con su tamaño molecular y, en cierta medida, con su forma molecular. Observe que las separaciones por exclusión molecular difieren de otros procedimientos cromatográficos por el hecho de que no ocurren interacciones físicas o químicas entre los analitos y la fase estacionaria. De hecho, estas interacciones se evitan dado que llevan a eficiencias de columna más bajas. Note también que, a diferencia de otras formas de cromatografía, hay un límite superior en el tiempo de retención debido a que ninguna especie de analito se retiene más tiempo que las moléculas pequeñas que son totalmente permeables en la fase estacionaria.

En la **cromatografía de exclusión molecular,** el fraccionamiento se basa en el tamaño de las moléculas.

33E.1 Empacamientos de columna

Se utilizan dos tipos de empacamiento para cromatografía de exclusión molecular: perlas de polímero y partículas basadas en sílice, ambas con diámetros que van de los 5 a los 10 μm. Las partículas de sílice son más rígidas, lo que hace el empacamiento más fácil y permite que se utilicen presiones más altas. También son más estables, lo que permite el uso de una amplia gama de disolventes y un equilibrio más rápido con disolventes nuevos.

[10] Para monografías sobre este tema, véase A. Striegel, W. W. Yau, J. J. Kirkland, y D. D. Bly, *Modern Size-Exclusion Chromatography: Practice of Gel Permeation and Gel Filtration Chromatography*, 2a. ed., Hoboken, NJ: Wiley, 2009; C. S. Wu, ed., *Handbook of Size Exclusion Chromatography*, 2a. ed., Nueva York: Dekker, 2004; C. S. Wu, ed., *Column Handbook for Size Exclusion Chromatography*, San Diego: Academic Press, 1999.

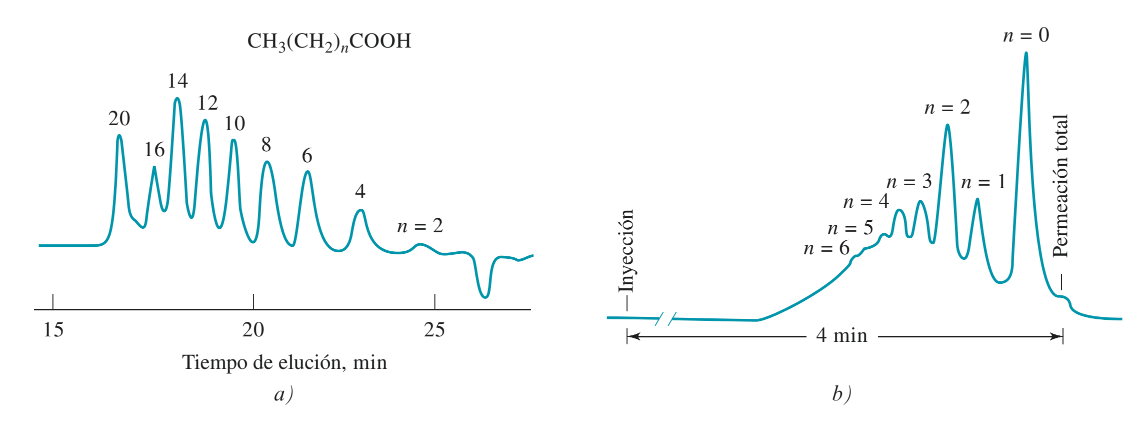


Figura 33.13 Aplicaciones de la cromatografía de exclusión molecular. *a)* Separación de ácidos grasos. Columna: basada en poliestireno, 7.5 × 600 mm. Fase móvil: tetrahidrofurano. *b)* Un análisis de una resina epoxi comercial. (n = número de unidades monoméricas en el polímero). Columna: sílice porosa 6.2 × 250 mm. Fase móvil: tetrahidrofurano. (Adaptado de BTR Separations, un afiliado de DuPont ConAgra.)

La **filtración en gel** es un tipo de cromatografía de exclusión molecular en la que el empacamiento es hidrofílico. Se utiliza para separar especies polares.

La **permeación en gel** es un tipo de cromatografía de exclusión molecular en la que el empacamiento es hidrofóbico. Se utiliza para separar especies no polares.

Hay numerosos empacamientos para exclusión molecular en el mercado. Algunos son hidrofílicos para utilizarse con fases móviles acuosas; otros son hidrofóbicos y se utilizan con disolventes orgánicos no polares. La cromatografía basada en los empacamientos hidrofílicos suele llamarse **filtración en gel**, mientras que la basada en empacamientos hidrofóbicos se denomina **permeación en gel.** Existen varios diámetros de poro para ambos tipos de empacamiento. Por lo general, un empacamiento da cabida de 2 a 2.5 decenas de masas moleculares. La masa molecular promedio adecuada para un empacamiento dado puede ser pequeña, de unos cuantos cientos, o tan grande como varios millones.

33E.2 Aplicaciones

La **figura 33.13** ilustra las aplicaciones típicas de la cromatografía de exclusión molecular. Ambos cromatogramas fueron obtenidos con empacamientos hidrofóbicos en los que el eluyente fue tetrahidrofurano. En la figura 33.13a se observa la separación de ácidos grasos con masa molecular $\mathcal{M}$ de 116 a 334. En la figura 33.13b la muestra fue una resina epoxi comercial en la que cada unidad monomérica tenía una masa molecular de 280 (n = número de unidades monoméricas).

Otra aplicación importante de la cromatografía de exclusión molecular es la determinación rápida de la masa molecular o de la distribución de masas moleculares de un gran número de polímeros o productos naturales. La clave para dichas determinaciones es una calibración de masa molecular precisa. La calibración se puede llevar a cabo mediante estándares de masa molecular conocida (método de posición de pico) o por el método de calibración universal. Este último método se basa en el principio de que el producto de la viscosidad molecular intrínseca η y la masa molecular $\mathcal{M}$ es proporcional al volumen hidrodinámico (volumen efectivo incluyendo la capa de solvatación). Idealmente, las moléculas son separadas mediante cromatografía de exclusión molecular de acuerdo al volumen hidrodinámico. Por lo tanto, se puede obtener una curva de calibración universal graficando el $\log[\eta\mathcal{M}]$ contra el volumen de retención, V_r, donde $V_r = t_r \times F$. De manera alternativa, se puede conseguir una calibración absoluta utilizando un detector sensible a la masa molar, como el detector de dispersión de luz de bajo ángulo.

El artículo 33.2 ilustra la manera en la que se puede utilizar cromatografía de exclusión molecular en la separación de fullerenos.

ARTÍCULO 33.2

Buckyballs: La separación cromatográfica de fullerenos

Nuestras ideas sobre la naturaleza de la materia están profundamente influidas por descubrimientos casuales. Ningún acontecimiento en años recientes ha cautivado tanto la imaginación de la comunidad científica y el público en general como el descubrimiento por serendipia de la molécula con forma de balón de soccer C_{60} en 1985. Esta molécula, ilustrada en la **figura 33A.2**, además de su prima C_{70} y otras moléculas similares descubiertas desde 1985 se llaman **fullerenos** o, más comúnmente, **Buckyballs**.[11] Los compuestos fueron nombrados así en honor al famoso arquitecto R. Buckminster Fuller, quien diseñó muchos edificios con domos geodésicos que tienen la misma estructura hexagonal/pentagonal de las Buckyballs.

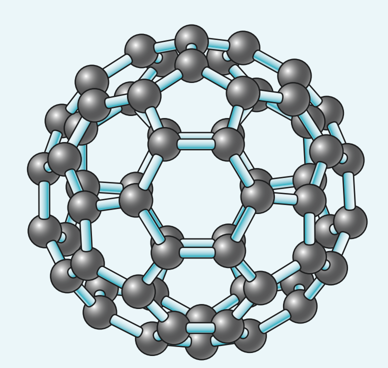


Figura 32A.2 Fullereno de Buckminster, C_{60}.

Desde su descubrimiento, miles de grupos de investigación a lo largo del mundo han estudiado las diferentes propiedades físicas y químicas de estas moléculas altamente estables. Estas moléculas representan la tercera forma alotrópica del carbono además del grafito y el diamante.

La preparación de las Buckyballs es casi trivial. Cuando se establece un arco de corriente alterna entre dos electrodos de carbono en una atmósfera fluida de helio, el hollín que se recolecta es rico en C_{60} y C_{70}. Aunque la preparación es simple, la separación y purificación de más de unos cuantos miligramos de C_{60} es tediosa y costosa. Se han separado cantidades relativamente grandes de Buckyballs utilizando cromatografía de exclusión molecular.[12] Los fullerenos se extraen del hollín preparado como ya se dijo e inyectados en una columna de Ultrastyragel de 199-mm × 30-cm de 500 Å (Waters Corp., Milford, MA), utilizando tolueno como fase móvil y un sistema de detección UV/visible posterior a la separación. Un cromatograma típico se muestra en la **figura 33A.3**. Los picos en el cromatograma están marcados con sus identidades y sus tiempos de retención.

Observe que C_{60} eluye antes que C_{70} y que los fullerenos superiores. Esto es contrario a lo esperado; la molécula más pequeña, C_{60}, debería ser retenida con mayor fuerza que C_{70} y que los fullerenos superiores. Se ha sugerido que la interacción entre las moléculas de soluto y el gel se da en la superficie del gel en lugar de darse en sus poros. Dado que C_{70} y los fullerenos superiores tienen áreas de superficie mayores que C_{60}, los fullerenos superiores son retenidos con más fuerza en la

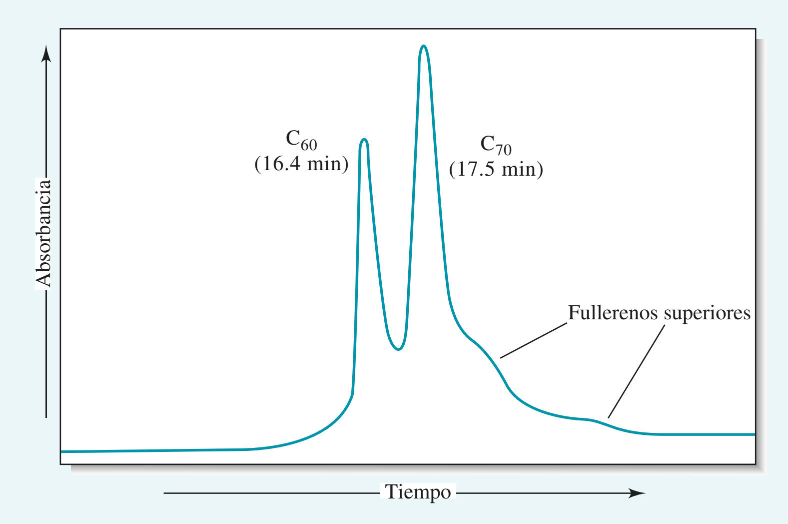


Figura 33A.3 Separación de fullerenos.

[11] R. F. Curl y R. E. Smalley, *Scientific American*, **1991**, *256* (4), 54.
[12] M. S. Meier y J. P. Selegue, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 1924, DOI: 10.1021/jo00032a057; A. Gugel y K. Mullen, *J. Chromatogr. A*. **1993**, *628*, 23, DOI: 10.1016/0021-9673(93)80328-6.

superficie del gel y, por lo tanto, eluyen después que C_{60}. Con un aparato automatizado, este método de separación se puede utilizar para preparar varios gramos con un 99.8% de pureza de C_{60} a partir de una mezcla de 5 a 10 g de C_{60} y C_{70} en un periodo de 24 horas. Estas cantidades de C_{60} se pueden utilizar para preparar y estudiar la química y la física de los derivados de esta interesante e inusual forma de carbono.

Además de la exclusión molecular, la HPLC, con una fase estacionaria de octadecil sílice (ODS, por sus siglas en inglés) enlazado, se ha utilizado para separar fullerenos.[13] Se han utilizado fases tanto poliméricas como monoméricas de ODS, y proporcionan una selectividad más alta que otras fases. La **figura 33A.4** muestra la separación preparativa de un extracto total de hollín y de una fracción de fullerenos superiores en una columna polimérica de ODS. Este tipo de separación fue de las primeras en las que se separaron los fullerenos superiores individuales. Note la excelente resolución en comparación con la separación por exclusión molecular de la figura 33A.3.

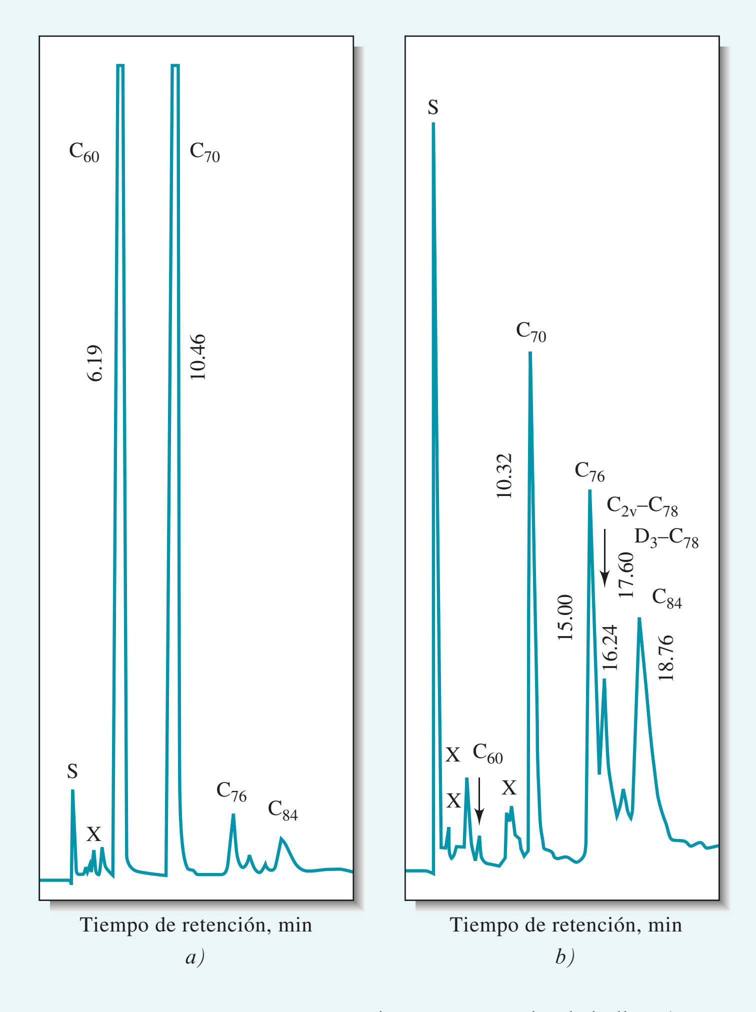


Figura 33A.4 Cromatogramas de extractos totales de hollín *a)* y una fracción de fullerenos superiores *b)* obtenidos con una columna polimérica de ODS y una fase móvil de acetonitrilo: tolueno. (Reimpreso y adaptado con permiso de F. Diederich y R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.,* **1992**, *25*, 121. DOI: 10.1021/ar00015004. Copyright 1992 American Chemical Society.) Véase artículo para la nomenclatura de fullerenos.

[13]K. Jinno, H. Ohta, y Y. Sato, en *Separation of Fullerenes by Liquid Chromatography,* K. Jinno, ed., cap. 3, Londres: Royal Society of Chemistry, 1999.

33F CROMATOGRAFÍA DE AFINIDAD

En la cromatografía de afinidad, un reactivo llamado **ligando de afinidad** se une covalentemente a un soporte sólido.[14] Los ligandos de afinidad típicos son anticuerpos, inhibidores enzimáticos u otras moléculas que se unen reversible y selectivamente a las moléculas de analito en la muestra. Cuando la muestra pasa a través de la columna, solo las moléculas que se unen selectivamente al ligando de afinidad son retenidas. Después de removerse las moléculas indeseadas, los analitos retenidos pueden ser eluidos cambiando las condiciones de la fase móvil.

La fase estacionaria para cromatografía de afinidad es un sólido, como la agarosa, o una perla porosa de vidrio en la que se inmoviliza el ligando de afinidad. La fase móvil en cromatografía de afinidad desempeña dos papeles distintos. El primero es dar soporte a la fuerte unión de las moléculas de analito al ligando. Segundo, cuando las especies indeseables han sido removidas, la fase móvil debe debilitar o eliminar la interacción analito-ligando para que el analito pueda ser eluido. Comúnmente se utilizan cambios en el pH o la fuerza iónica de la fase móvil para cambiar las condiciones de elución durante las dos etapas del proceso.

La cromatografía de afinidad tiene la gran ventada de ser extraordinariamente específica. Su uso primario es el aislamiento rápido de biomoléculas durante el trabajo preparativo.

33G CROMATOGRAFÍA QUIRAL

Se han hecho enormes avances en la separación de compuestos que son imágenes especulares uno del otro, llamados **compuestos quirales.** Dichas imágenes especulares se denominan **enantiómeros**. Para estas separaciones se requieren ya sea aditivos quirales de fase móvil o fases estacionarias quirales.[15] La formación preferencial de complejos entre el agente de resolución quiral (aditivo o fase estacionaria) y uno de los isómeros da como resultado la separación de enantiómeros. El **agente de resolución quiral** debe tener características quirales por sí solo con el fin de reconocer la naturaleza quiral del soluto.

Un **agente de resolución quiral** es un aditivo quiral de fase móvil o una fase estacionaria quiral que forma complejos de manera preferencial con uno de los enantiómeros.

Las fases estacionarias quirales han recibido la mayor atención.[16] Un agente quiral se inmoviliza en la superficie de un soporte sólido. Varios modos diferentes de interacción pueden ocurrir entre el agente de resolución quiral y el soluto.[17] En un tipo, las interacciones se deben a fuerzas de atracción como las que ocurren entre los enlaces tipo π, los puentes de hidrógeno o los dipolos. En otro tipo, el soluto puede encajar en las cavidades quirales en la fase estacionaria para formar complejos de inclusión. Sin importar el modo, la habilidad para separar estos compuestos cercanamente relacionados es de extrema importancia en muchos campos de estudio. En la **figura 33.14** se muestra la separación de una mezcla racémica de un éster en una fase estacionaria quiral. Note la excelente resolución de los enantiómeros *R y S*.

[14]Para más detalles sobre la cromatografía de afinidad, véase M. Zachariou, ed., *Affinity Chromatography: Methods and Protocols*, 2a. ed., Totowa, NJ: Humana Press, 2007; D. S. Hage ed., *Handbook of Affinity Chromatography*, 2a ed., Boca Ratón: CRC Press, 2006.

[15]G. Subramanian, *Chiral Separation Techniques: A Practical Approach*, Weinheim, Alemania: Wiley-VCH, 2007); S. Ahuja, *Chiral Separations by Chromatography*, Nueva York: Oxford University Press, 2000.

[16] Para una revisión sobre las fases estacionarias quirales, véase D. W. Armstrong y B. Zhang, *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 557A, DOI: 10.1021/ac012526n.

[17] Para una revisión sobre las interacciones quirales, véase M. C. Ringo y C. E. Evans, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 315A, DOI: 10.1021/ac9818428.

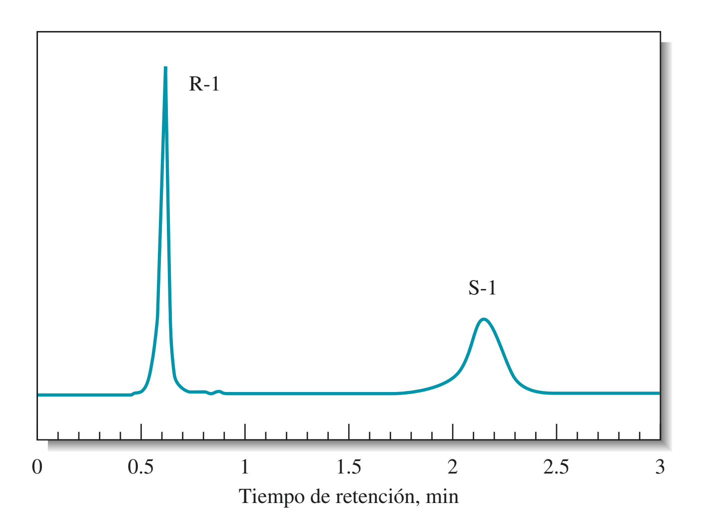


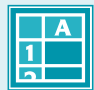
Figura 33.14 Cromatograma de una mezcla racémica de éster de *N*-(1-Naftil) leucina 1 en una fase estacionaria quiral de dinitrobenceno-leucina. Se observa que los enantiómeros *R* y *S* se separan bien. Columna: 4.6 × 50 mm. Fase móvil: 20% de 2-propanol en hexano. Velocidad de flujo: 1.2 mL/min; detector UV a 254 nm. (Reimpreso y adaptado con permiso de L. H. Bluhm, Y. Wang, y T. Li, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 5201, DOI: 10.1021/ac000568q. Copyright 2000 American Chemical Society.)

33H COMPARACIÓN DE LA CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN Y LA CROMATOGRAFÍA DE GASES

La tabla 33.3 muestra una comparación de la cromatografía líquida de alta resolución y la cromatografía gas-líquido. Cuando se pueden utilizar ambas, la CG ofrece como ventajas la velocidad y la simplicidad del equipo. Por otro lado, la HPLC es útil cuando se trabajan sustancias no volátiles (incluyendo iones inorgánicos) y materiales térmicamente inestables, pero la CG no. Generalmente ambos métodos son complementarios.

TABLA 33.3

Comparación de la cromatografía líquida de alta resolución y la cromatografía de gas-líquido
Características de ambos métodos
• Eficiente, altamente selectivo, aplicación extensa
• Solo se requiere una muestra pequeña
• Comúnmente son no destructivos con la muestra
• Fácilmente adaptables al análisis cuantitativo
Ventajas de la HPLC
• Puede usarse con compuestos no volátiles y con compuestos térmicamente inestables
• Generalmente puede aplicarse a iones inorgánicos
Ventajas de la CG
• Equipo simple y económico
• Rapidez
• Resolución no igualable (con columnas capilares)
• Es fácil establecer una interfaz con la espectrometría de masas



Resumen de hoja de cálculo El capítulo 15 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, comienza con un ejercicio que trata sobre la resolución de picos gaussianos sobrepuestos. El cromatograma sobrepuesto y la respuesta se modelan como la suma de las curvas gaussianas. Se hacen estimados iniciales para los parámetros del modelo. Excel calcula los residuales, la diferencia entre la respuesta y el modelo, y la suma de cuadrados de los residuales. La función Solver de Excel se utiliza para minimizar la suma de cuadrados de los residuales mientras se despliegan los resultados de cada iteración.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.



Entre a **www.cengage.com/chemistry/skoog/fac9***. Busque las tareas en línea del capítulo 33 y encuentre el vínculo del sitio web de la revista *CL-CG,* que es una revista gratuita que contiene artículos interesantes y recientes para cromatógrafos y otros usuarios de equipo de cromatografía. En la página de inicio de *CL-CG*, encuentre el artículo de J. L. Herman y T. Edge titulado "Theoretical Concepts and Applications of Turbulent Flow Chromatography" (Conceptos teóricos y aplicaciones de la cromatografía de flujo turbulento) (2012). ¿Cuál es la definición de flujo turbulento? ¿Qué es el número de Reynolds? ¿Por qué es más difícil definir matemáticamente un perfil de flujo turbulento que un perfil de flujo laminar? ¿Se puede describir a la cromatografía de flujo turbulento como una técnica de dos dimensiones? ¿Qué tipos de moléculas se pueden separar con la cromatografía de flujo turbulento? ¿De qué manera es útil la cromatografía de flujo turbulento para los sistemas CL-EM? ¿Se puede utilizar la técnica para la limpieza de muestras en el caso de muestras biológicas? ¿Cómo se compara el número de platos con la HPLC convencional? ¿Por qué generalmente se utiliza un sistema de dos columnas en la cromatografía de flujo turbulento?

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

33.1 Enliste los tipos de sustancias para las que se emplea cada uno de los siguientes métodos cromatográficos.
- **a*)* gas-líquido.
- *b)* líquida de partición.
- **c)* iónica.
- *d)* de afinidad.
- **e)* permeación en gel.
- *f)* filtración en gel.
- **g)* quiral.

33.2 Defina
- **a)* elución isocrática.
- *b)* elución de gradiente.
- **c)* empacamiento de fase normal.
- *d)* empacamiento de fase inversa.
- **e)* empacamiento de fase enlazada.
- *f)* cromatografía quiral.
- **g)* cromatografía de par iónico.
- h*)* columna supresora de eluyente.
- **i)* filtración en gel.
- *j)* permeación en gel.

33.3 Indique el orden en el que serían eluidos los siguientes compuestos de una columna de HPLC que contiene un empacamiento de fase inversa:
- **a)* benceno, éter dietílico, *n*-hexano.
- *b)* acetona, dicloroetano, acetamida.

33.4 Indique el orden de elución de los siguientes compuestos de una columna de HPLC con empacamiento de fase normal:
- **a)* acetato de etilo, ácido acético, dimetilamina.
- *b)* propileno, hexano, benceno, diclorobenceno.

***33.5** Describa la principal diferencia entre la cromatografía de adsorción y la cromatografía de partición.

33.6 Describa la principal diferencia entre la cromatografía de intercambio iónico y la cromatografía de exclusión molecular.

***33.7** Describa la diferencia entre la cromatografía de filtración en gel y la de permeación en gel.

33.8 ¿Qué tipos de especies se pueden separar por HPLC pero no por CG?

***33.9** ¿Cuál es la mayor diferencia entre la elución isocrática y la elución en gradiente? ¿Para qué tipos de compuestos?

33.10 Describa dos métodos generales para mejorar la resolución de dos sustancias en una columna cromatográfica. ¿Para qué tipos de compuestos son más adecuados estos métodos de elución?

***33.11** Describa las diferencias entre la cromatografía iónica de columna única y la columna supresora.

33.12 La espectrometría de masas es un sistema de detección extremadamente versátil para la cromatografía de gases. Describa las principales razones por las que es más difícil combinar la HPLC con la espectrometría de masas que combinar la CG con espectrometría de masas

***33.13** ¿Qué detectores para CG en la tabla 32.1 son adecuados para la HPLC? ¿Por qué son inadecuados algunos de estos detectores para HPLC?

33.14 En la sección 32A.4 se describe el detector ideal para CG. ¿Cuáles de las ocho características de un detector de CG ideal son aplicables para los detectores de HPLC? ¿Qué características adicionales se añadirían para describir un detector de HPLC ideal?

***33.15** Aunque en las separaciones por HPLC la temperatura no tiene el efecto que tiene en las separaciones por CG, puede tener una función muy importante. Explique cómo y por qué la temperatura podría influenciar o no las siguientes separaciones:
- *a)* la separación de una mezcla de esteroides por cromatografía de fase inversa.
- *b)* la separación de una mezcla de isómeros cercanamente relacionados por cromatografía de adsorción.

33.16 Dos componentes en una separación por HPLC tienen tiempos de retención que difieren por 22 s. El primer pico eluye en 10.5 min y los anchos de pico son aproximadamente iguales. Utilice una hoja de cálculo para encontrar el número mínimo de platos teóricos necesarios para conseguir los siguientes valores de resolución R_s: 0.50, 0.75, 0.90, 1.0, 1.10, 1.25, 1.50, 1.75, 2.0, y 2.5. ¿Cómo cambiarían los resultados si el pico 2 fuera el doble de ancho que el pico 1?

33.17 Como parte de un estudio del metabolismo del fármaco en animales de laboratorio, se desarrolló un método de HPLC para la separación y determinación de ibuprofeno en muestras de plasma de ratas. Se analizaron varios estándares por cromatografía y se obtuvieron los siguientes resultados:

Concentración de ibuprofeno, μg/mL	Área de pico
0.5	5.0
1.0	10.1
2.0	17.2
3.0	19.8
6.0	39.7
8.0	57.3
10.0	66.9
15.0	95.3

Después se administró por vía oral una muestra de 10 mg/kg de ibuprofeno a una rata de laboratorio. Se tomaron muestras de sangre a varios tiempos posteriores a la administración de la muestra y se sometieron a un análisis por HPLC. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo, hr.	Área de pico
0	0
0.5	91.3
1.0	80.2
1.5	52.1
2.0	38.5
3.0	24.2
4.0	21.2
6.0	18.5
8.0	15.2

Encuentre la concentración de ibuprofeno en el plasma sanguíneo para cada uno de los tiempos arriba y grafique la concentración contra el tiempo. Con base en por ciento, ¿durante qué periodo de media hora (primero, segundo, tercero, etcétera) se pierde más ibuprofeno?

33.18 **Desafío**: Asuma, con meros fines de simplificación, que la altura de plato para la HPLC, H, puede estar dada por la ecuación 31.27 de la siguiente manera:

$$H = \frac{B}{u} + C_S u + C_M u = \frac{B}{u} + Cu$$

donde $C = C_S + C_M$.

a) utilizando cálculos para encontrar la H mínima, muestre que la velocidad óptima u_{opt} se puede expresar de la siguiente manera:

$$u_{opt} = \sqrt{\frac{B}{C}}$$

b) Demuestre que esta relación lleva a una altura de plato mínima $H_{mín}$ que está dada por

$$H_{mín} = 2\sqrt{BC}$$

c) Bajo ciertas condiciones cromatográficas, C_S es despreciable en comparación con C_M. Para columnas de CL empacadas, C_M está dada por

$$C_M = \frac{\omega d_p^2}{D_M}$$

donde ω es una constante adimensional, d_p es el tamaño de partícula del empacamiento de la columna y D_M es el coeficiente de difusión en la fase móvil. El coeficiente B puede expresarse como

$$B = 2\gamma D_M$$

donde γ es una constante adimensional. Exprese u_{opt} y $H_{mín}$ en términos de D_M, d_p y las constantes adimensionales γ y ω.

d) Si las constantes adimensionales son del orden de la unidad, demuestre que u_{opt} y $H_{mín}$ se pueden expresar como

$$u_{opt} \approx \frac{D_M}{d_p} \quad \text{y} \quad H_{mín} \approx d_p$$

e) En las condiciones del inciso *d*), ¿cómo se podría reducir en 1/3 la altura de plato? ¿Qué le pasaría a la velocidad óptima en estas condiciones? ¿Qué le pasaría al número de platos teóricos N para una columna de la misma longitud?

f) Para las condiciones en el inciso *e)*, ¿cómo podría mantener el mismo número de platos reduciendo en 1/3 la altura de plato ?

g) La discusión anterior asume que el ensanchamiento de banda ocurre totalmente en la columna. Nombre dos fuentes de ensanchamiento de banda fuera de la columna que también podrían contribuir al ancho global de los picos de CL.

Métodos de separación diversos

CAPÍTULO 34

La electroforesis capilar (EC), uno de los métodos de separación descritos en este capítulo, es una técnica que se utiliza principalmente en los perfiles de ADN para el diagnóstico de enfermedades. Una de sus aplicaciones es la detección temprana de la enfermedad de Lyme, causada por bacterias y transmitida por la mordida de la garrapata del venado (la garrapata de patas negras mostrada en las fotografías). Las garrapatas del venado se infectan al alimentarse de ratones que portan la bacteria. En las áreas boscosas, las garrapatas se pueden desplazar desde los mamíferos pequeños hacia los venados y los humanos, causando la enfermedad de Lyme. En sus etapas tempranas, la enfermedad puede provocar salpullido acompañado de fiebre, escalofríos, dolor de cabeza, inflamación en los nodos linfáticos y otros síntomas. El diagnóstico temprano es crítico, ya que así puede ser tratada de manera eficiente con antibióticos antes de volverse crónica y debilitar a la persona. El desarrollo de las pruebas de diagnóstico para la enfermedad de Lyme ha conducido a los investigadores a aplicar la metodología de perfiles del ADN para identificar a la bacteria responsable. Además del diagnóstico de la enfermedad, la electroforesis capilar también tiene aplicaciones forenses como las pruebas de paternidad y la identificación o eliminación de sospechosos en investigaciones criminales.

Este capítulo explica varios métodos de separación que no pueden clasificarse fácilmente. Describimos la cromatografía de fluidos supercríticos, la cromatografía en papel, la electroforesis capilar, la cromatografía capilar y el fraccionamiento campo-flujo, así como sus aplicaciones.



Arriba: Photo Researchers/Getty Images, Abajo: Dr. David M. Phillips/Getty Images

En este capítulo describimos varios métodos adicionales de separación: cromatografía y extracción de fluidos supercríticos, cromatografía en capa fina y en papel, electroforesis capilar, electrocromatografía capilar y fraccionamiento por campo-flujo. Estos métodos, si bien no están tan establecidos como la CG y la HPLC, son muy potentes y pueden proporcionar separaciones que serían imposibles o poco prácticas de obtener mediante métodos convencionales.

34A SEPARACIONES DE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Los fluidos supercríticos son una clase importante de disolventes que tienen propiedades de solvatación únicas. Este tipo de fluidos ha demostrado ser muy útil en la cromatografía y en la extracción de disolvente. En la cromatografía de fluidos supercríticos (SFC, por sus siglas en inglés), el fluido supercrítico actúa como la fase móvil. En un inicio, la SFC fue considerada como un híbrido entre la cromatografía de gases y la cromatografía líquida, pero actualmente se cree que es más similar a la HPLC tanto en su operación como en su instrumentación.[1] La extracción de fluidos supercríticos (SFE,

[1] Para información adicional, véase M. Caude y D. Thiebaut, eds., *Practical Supercritical Fluid Chromatography and Extraction*, Ámsterdam: Harwood, 2000; K. Anton y C. Berger, eds., *Supercritical Fluid Chromatography with Packed Columns, Techniques and Applications*, Nueva York: Dekker, 1998; L. Taylor, en *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, F. Settle ed., cap. 11, Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1997. Para revisiones recientes, véase L. T. Taylor, *Anal. Chem.*, 2010, *82*, 4925, DOI: 10.1021/ac101194x; L. T. Taylor, *Anal. Chem.*, 2008, *80*, 4285, DOI: 10.1021/ac800482d.

TABLA 34.1

Comparación de las propiedades de fluidos supercríticos, líquidos y gases*

Propiedad	Gas (TPE)	Fluido supercrítico	Líquido
Densidad, g/cm^3	$(0.6–2) \times 10^{-3}$	0.2–0.5	0.6–2
Coeficiente de difusión, cm^2/s	$(1–4) \times 10^{-1}$	$10^{-3}–10^{-4}$	$(0.2–2) \times 10^{-5}$
Viscosidad, $g\ cm^{-1}\ s^{-1}$	$(1–3) \times 10^{-4}$	$(1–3) \times 10^{-4}$	$(0.2–3) \times 10^{-2}$

*Solo se muestran los órdenes de magnitud de los datos.

por sus siglas en inglés) puede proporcionar algunas capacidades de separación únicas, en particular para materiales complejos como las muestras ambientales, farmacéuticas y de alimentos.[2] Antes de discutir las principales aplicaciones de la SFC y la SFE revisaremos las propiedades de los fluidos supercríticos.

Un **fluido supercrítico** es el estado físico de una sustancia mantenida por encima de su temperatura crítica.

La **temperatura crítica** es la temperatura por encima de la cual una sustancia no puede ser licuada.

34A.1 Propiedades de los fluidos supercríticos

Un **fluido supercrítico** se forma siempre que una sustancia es calentada por encima de su **temperatura crítica**. Arriba de su temperatura crítica, una sustancia ya no puede ser condensada a un líquido mediante la aplicación de presión. Por ejemplo, el dióxido de carbono es un fluido supercrítico por encima de los 31 ºC. En este estado, las moléculas del dióxido de carbono actúan independientemente una de otra al igual que lo hacen en un gas.

La densidad de un fluido supercrítico es de 200 a 400 veces la de su estado gaseoso y es casi tan denso como su estado líquido.

Como se muestra en los datos de la **tabla 34.1**, las propiedades físicas de un fluido supercrítico pueden ser muy distintas de las mismas propiedades en el estado líquido o gaseoso. Por ejemplo, la densidad de un fluido supercrítico es de 200 a 400 veces mayor que aquella del gas correspondiente y se aproxima a aquella de la sustancia en su estado líquido. Las propiedades comparadas en la tabla 34.1 son importantes en cromatografía y otras separaciones.

Los fluidos supercríticos son capaces de disolver grandes moléculas no volátiles.

Una propiedad importante de los fluidos supercríticos, relacionada con sus altas densidades (0.2 a 0.5 g/cm^3), es su capacidad para disolver grandes moléculas no volátiles. Por ejemplo, el dióxido de carbono supercrítico es un excelente disolvente para *n*-alcanos que contienen entre 5 y 22 átomos de carbono, di-*n*-alquilftalatos en los cuales los grupos alquilo contienen entre 4 y 16 átomos de carbono y varios hidrocarburos aromáticos policíclicos que contienen varios anillos.[3]

Las temperaturas críticas para los fluidos utilizados en cromatografía van desde aproximadamente 30 ºC hasta más de 200 ºC. Por esta razón, hasta la fecha gran parte del trabajo se ha enfocado en los fluidos supercríticos incluidos en la **tabla 34.2**. Observe que estas temperaturas y las presiones a estas temperaturas se encuentran entre las condiciones de operación de la cromatografía líquida de alta resolución ordinaria.

TABLA 34.2

Propiedades de algunos fluidos supercríticos*

Fluido	Temperatura crítica, °C	Presión crítica, atm	Punto de densidad crítica, g/mL	Densidad a 400 atm, g/mL
CO_2	31.3	72.9	0.47	0.96
N_2O	36.5	71.7	0.45	0.94
NH_3	132.5	112.5	0.24	0.40
n-Butano	152.0	37.5	0.23	0.50

*Tomado de M. L. Lee y K. E. Markides, *Science*, **1987**, *235*, 1342, DOI:10.1126/science.235.4794.1342. Reimpreso con permiso de AAAS.

[2] Véase G. Brunner, ed., *Supercritical Fluids As Solvents and Reaction Media*, cap.. 4, Ámsterdam: Elsevier, 2004; M. C. Henry y C. R. Yonker, *Anal. Chem.*, **2006**, *78*, 3909, DOI: 10.1021/ac0605703.

[3] Algunos procesos industriales importantes se basan en la alta solubilidad de las especies orgánicas en el dióxido de carbono supercrítico. Por ejemplo, este medio ha sido utilizado en la extracción de cafeína de las semillas de café para producir café descafeinado y en la extracción de nicotina del tabaco de los cigarros.

34A.2 Instrumentación y variables de operación

Los instrumentos para la cromatografía de fluidos supercríticos son similares en diseño a los cromatógrafos líquidos de alta resolución, excepto porque en la SFC el sistema de bombeo debe incluir un cuerpo de bomba enfriado para mantener el fluido en el estado líquido y en que debe ser posible controlar y medir la presión de columna. Varios fabricantes comenzaron a ofrecer aparatos para cromatografía de fluidos supercríticos a mediados de la década de 1980, aunque actualmente solo algunas compañías producen estos instrumentos.[4]

Efectos de la presión

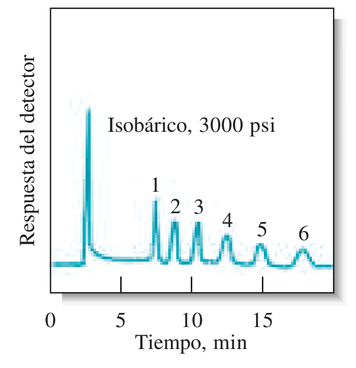
La densidad de un fluido supercrítico aumenta rápidamente y de manera no lineal con el aumento en la presión. El aumento de la densidad también cambia los factores de retención (k) y, por lo tanto, los tiempos de elución. Por ejemplo, se ha reportado que el tiempo de elución para el hexadecano disminuye de 25 a 5 min conforme la presión del dióxido de carbono aumenta de 70 a 90 atm. Un efecto similar al de la programación de la temperatura en GC y de la elución por gradiente en HPLC puede ser alcanzado al aumentar de manera lineal la presión de la columna o al regular la presión para obtener aumentos lineales en la densidad. La **figura 34.1** ilustra la mejora en los cromatogramas realizados por programación de la presión. La descompresión de los fluidos conforme viajan a través de la columna puede dar lugar a cambios de temperatura que pueden afectar las separaciones y las mediciones termodinámicas. Los perfiles de presión más comunes utilizados en la SFC a menudo son constantes (isobáricos) durante un periodo, seguido por un acercamiento lineal o asintótico hasta una presión final. Además de la programación de presión, se ha utilizado la programación de temperatura y los gradientes de fase móvil.

❮ La elución por gradiente en SFC puede conseguirse al cambiar sistemáticamente la presión de columna o la densidad del fluido supercrítico.

Columnas

Tanto las columnas empacadas como las columnas tubulares abiertas son utilizadas en cromatografía de fluidos supercríticos. Las columnas empacadas pueden proporcionar un número mayor de platos teóricos y permiten manejar mayores volúmenes de muestra que las columnas tubulares abiertas. Debido a la baja viscosidad del medio supercrítico, las

Muestra: 1. octanoato de colesterol
2. decilato de colesterol
3. laurato de colesterol
4. miristato de colesterol
5. palmitato de colesterol
6. estearato de colesterol
Columna: DB – 1
Fase móvil: CO_2
Temperatura: 90C
Detector: FID



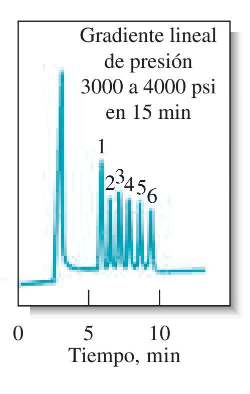


Figura 34.1 Efecto de la programación de la presión en la cromatografía de fluidos supercríticos. Observe el tiempo más corto para el cromatograma de gradiente de presión del lado derecho comparado con el cromatograma isobárico del lado izquierdo. (Cortesía de los laboratorios Brownlee, Santa Clara, CA.)

[4] L. T. Taylor, *Anal. Chem.*, **2010**, *82*, 4925, **DOI:** 10.1021/ac101194x.

En la SFC se pueden utilizar columnas muy largas debido a que la viscosidad de los fluidos supercríticos es muy baja.

columnas pueden ser mucho más largas que las utilizadas en cromatografía líquida y son comunes las longitudes de columna de 10 a 20 m, con diámetros internos de 50 o 100 μm. Para separaciones difíciles se han utilizado columnas con una longitud de 60 m y mayores. Con las columnas empacadas pueden alcanzarse más de 100,000 platos. Las columnas tubulares abiertas son similares a las columnas tubulares abiertas de sílice fundida (FSOT) descritas en la página 898. Las columnas empacadas son las columnas más ampliamente aceptadas para SFC. La SFC en columnas empacadas es muy similar a la HPLC de fase normal.

Muchas de las cubiertas de las columnas utilizadas en cromatografía líquida también han sido aplicadas en la cromatografía de fluidos supercríticos. Por lo general, se trata de polisiloxanos (véase la sección 32B.3) que se unen químicamente a la superficie de partículas de sílice o a la pared interna del tubo capilar. El grosor de las películas es de 0.05 a 0.4 μm.

Fases móviles

La fase móvil más utilizada para cromatografía de fluidos supercríticos es el dióxido de carbono. Es un excelente disolvente para una gran variedad de moléculas orgánicas no polares. Además, transmite en la región ultravioleta y es inodoro, no tóxico, ampliamente disponible y muy económico comparado con otros disolventes cromatográficos. Su temperatura crítica de 31 °C y su presión de 73 atm a la temperatura crítica permite una amplia selección de temperaturas y presiones sin exceder los límites de operación de los equipos modernos de HPLC. En algunas aplicaciones, los modificadores orgánicos polares, como el metanol, son introducidos en bajas concentraciones ($< 1\%$) para modificar los valores alfa de los analitos.

Muchas otras sustancias han servido como fases móviles en cromatografía supercrítica, incluyendo etano, pentano, diclorodifluorometano, éter dietílico y tetrahidrofurano, pero el CO_2 sigue siendo, por mucho, el más popular.

Detectores

Una ventaja principal de la cromatografía de fluidos supercríticos es que también para esta técnica se pueden utilizar los detectores sensibles y universales de cromatografía de gases. Por ejemplo, el conveniente detector de ionización por flama de GC puede emplearse al permitir simplemente que el transportador supercrítico se expanda a través del restrictor y hacia la flama de aire-hidrógeno, donde los iones formados a partir de los analitos son colectados en electrodos polarizados, dando origen a una corriente eléctrica.

Se han utilizado muchos otros detectores, entre ellos los detectores de absorción de UV-visible y de dispersión de luz. Debido a la facilidad con la cual los disolventes como el CO_2 pueden ser volatilizados, los espectrómetros de masas facilitan la formación de interfaces con los sistemas SFC, a diferencia de los sistemas de HPLC. Por esta razón, la SFC/EM se ha vuelto una técnica acoplada muy útil. Los espectrómetros de masas en tándem han sido también utilizados con éxito para formar interfaces con los instrumentos de SFC.

La espectrometría de masas se ha convertido en un método importante de detección para la SFC.

34A.3 Cromatografía de fluidos supercríticos en comparación con otros métodos de columna

La información en la tabla 34.1 y otros datos revelan que varias de las propiedades físicas de los fluidos supercríticos son intermedias entre las propiedades de gases y líquidos. Como resultado, este tipo de cromatografía combina algunas de las características tanto de la cromatografía de gases como la de líquidos. Por lo tanto, al igual que la cromatografía de gases, la cromatografía en fluidos supercríticos es inherentemente más rápida que la cromatografía líquida debido a la menor viscosidad y las mayores velocidades de difusión en la fase móvil. Sin embargo, la alta capacidad de difusión conduce al ensanchamiento longitudinal de la banda, el cual es un factor considerable para los gases, pero no en la

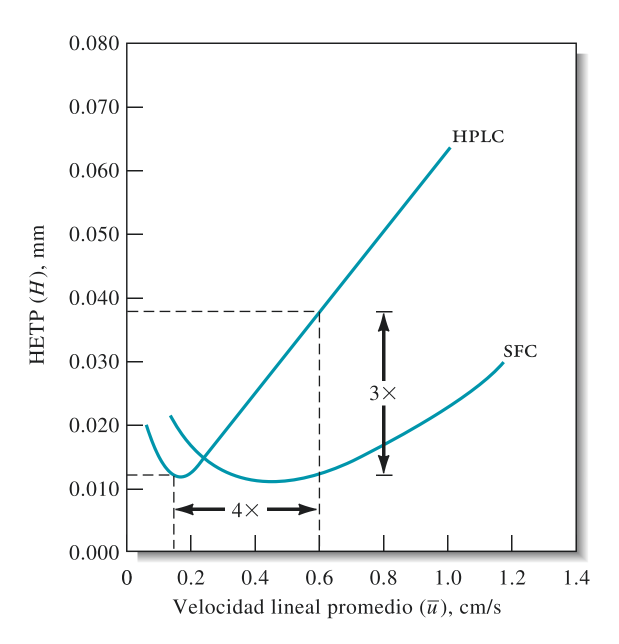


Figura 34.2 Características del desempeño de una columna ODS 5 μm cuando la elución se realiza con una fase móvil convencional (HPLC) y en SFC de dióxido de carbono. (Copyright 2012 Hewlett-Packard Development Company, L. P. Reproducido con autorización.)

cromatografía líquida. Las capacidades de difusión intermedias y las viscosidades de los fluidos supercríticos resultan en separaciones más rápidas que las que se logran con cromatografías líquidas y son acompañadas por un menor ensanchamiento de banda que el observado en cromatografía de gases.

La **figura 34.2** muestra gráficas de la altura de platos *H* como función del promedio de la velocidad lineal $\overline{u}$ en cm/s para una cromatografía líquida de alta resolución y para una cromatografía de fluidos supercríticos. En ambos casos el soluto era pireno y la fase estacionaria, una fase inversa de octadecil silano mantenida a 40 °C. La fase móvil para la HPLC fue acetonitrilo y agua, mientras que para la SFC la fase móvil fue dióxido de carbono. Estas condiciones producen un factor de retención (*k*) muy similar para ambas fases móviles. Observe que el mínimo en altura de plato ocurrió a un flujo de 0.13 cm/s con HPLC y a 0.40 cm/s para la SFC. El significado de esta diferencia es mostrado en la **figura 34.3**, donde se utilizaron estas mismas condiciones para la separación de pireno y bifenilo. Observe que la separación por HPLC requirió alrededor del doble de tiempo que la separación por SFC.

A pesar de sus ventajas, la SFC no ha tenido suficiente aceptación debido a la complejidad y el alto costo de la instrumentación, y debido a la falta de aplicaciones para las cuales proporciona información única. Aun así, la SFC llena un vacío importante en el mundo de las separaciones y proporciona un vínculo significativo entre HPLC y GC.

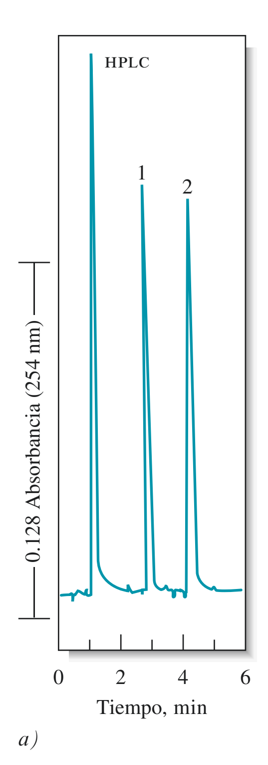
Modelo molecular del bifenilo, un hidrocarburo aromático peligroso. Se utiliza como intermediario en la producción de emulsificantes, abrillantadores, plásticos y muchos otros compuestos. El bifenilo ha sido utilizado como un medio de transferencia de calor en fluidos calientes, como transportador de colorante para textiles y papel para copias, y como disolvente en preparaciones farmacéuticas. El papel impregnado con bifenilo se utiliza para envolver cítricos y reducir el daño a la fruta causado por los hongos. La exposición en el corto plazo causa irritación de ojos y piel, además de efectos tóxicos en el hígado, los riñones y el sistema nervioso. En el largo plazo, la exposición a este compuesto causa daño en los riñones de los animales de laboratorio y puede afectar el sistema nervioso central en humanos.

34A.4 Aplicaciones

La cromatografía de fluidos supercríticos parece tener un nicho en el espectro de los métodos cromatográficos porque puede ser aplicada a los compuestos que no son separados fácilmente mediante cromatografía líquida o de gases. Estos compuestos incluyen especies no volátiles o térmicamente inestables; además, no contienen grupos cromóforos que puedan ser utilizados para la detección fotométrica. La separación de estos compuestos es posible por cromatografía de fluidos supercríticos a temperaturas por debajo de los 100 °C; más aún, la detección es realizada mediante el detector de ionización de flama de alta sensibilidad.

La cromatografía de fluidos supercríticos actualmente es uno de los principales métodos de separación para compuestos quirales, como los encontrados en el descubrimiento de fármacos. Tiene el potencial de reemplazar algunas de las separaciones de HPLC en fase inversa de estos compuestos.

❮ La SFC es utilizada ampliamente en la industria farmacéutica para la separación de compuestos quirales.



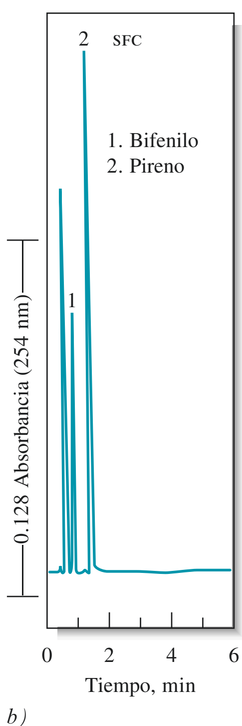


Figura 34.3 Separación de pireno y bifenilo mediante *a)* HPLC y *b)* SFC. (Tomado de D. R. Gere, Science, **1983**, *222*, 253, DOI: 10.1126/science.6414083. Reimpreso con autorización de la AAAS.)

34B CROMATOGRAFÍA PLANA

Los métodos de cromatografía plana incluyen la **cromatografía de capa fina** (TLC, por sus siglas en inglés), la **cromatografía en papel** (PC, por sus siglas en inglés) y la **electrocromatografía**.[5] Cada una de ellas utiliza una capa plana relativamente delgada de material que puede ser autoportante o cubierta en una superficie de vidrio, plástico o metal. La fase móvil se desplaza a través de la fase estacionaria por acción capilar, en ocasiones facilitada por la gravedad o por un potencial eléctrico. La cromatografía plana alguna vez fue llamada cromatografía de dos dimensiones, aunque hoy este término se refiere al acoplamiento de dos técnicas cromatográficas con diferentes mecanismos de separación.

Debido a que la mayoría de las cromatografías planas se basan en la técnica de capa fina, la cual es más rápida, tiene mayor resolución y es más sensible que su similar en papel, esta sección está dedicada a los métodos de capa fina. La electrocromatografía capilar se describe en la sección 34D.

34B.1 Alcance de la cromatografía de capa fina

La cromatografía de capa fina (TLC) puede ser considerada como una forma de cromatografía en la que la fase estacionaria es una capa fina sobre la superficie de una placa adecuada. La fase móvil es transportada sobre la superficie por acción capilar. Las cromatografías de capa fina y líquida son muy similares en lo que respecta a la teoría y a las fases móvil y estacionaria. De hecho, las placas de capa fina pueden ser utilizadas de manera rentable para desarrollar las condiciones óptimas para separaciones en columnas de cromatografía líquida. Las ventajas de seguir este procedimiento son la velocidad y el bajo costo de los experimentos de exploración de capa fina. El aparato de TLC es mucho más sencillo que un sistema de HPLC y su operación es mucho menos costosa.

En el pasado, los métodos de TLC fueron ampliamente utilizados en la industria farmacéutica para la determinación de pureza de los productos. En la actualidad, las técnicas de HPLC han reemplazado a varios de estos métodos. La TLC ha encontrado un amplio uso en los laboratorios clínicos y es la columna vertebral de varios estudios bioquímicos y biológicos. También tiene un uso extenso en los laboratorios industriales.[6] Debido a estas diversas áreas de aplicación, la TLC permanece como una técnica muy importante.

34B.2 Principios de la cromatografía de capa fina

Por lo general, las separaciones de capa fina se realizan en una placa de vidrio que es cubierta con una fase estacionaria, la cual consiste en una capa delgada y adherente de partículas finamente divididas. Las partículas son similares a las de la cromatografía de adsorción, de partición normal e inversa, de intercambio iónico y de exclusión molecular. Las fases móviles también son similares a las utilizadas en la cromatografía líquida de alta resolución.

Preparación de placas de capa fina

Una placa de capa fina se prepara al esparcir una disolución acuosa de un sólido finamente molido en una superficie limpia de una placa de vidrio o plástico o un portaobjetos de microscopio. A menudo se incorpora un aglutinante en la disolución para aumentar la adhesión de las partículas del sólido al vidrio y unas con otras. La placa se deja en reposo

[5]Para revisiones recientes acerca de la cromatografía plana, véase J. Sherma, *Anal. Chem.*, **2010**, *82*, 4895, DOI: 10.1021/ac902643v; J. Sherma, *Anal. Chem.*, **2008**, *80*, 4253, DOI: 10.1021/ac7023415.

[6]Entre las monografías dedicadas a los principios y aplicaciones de la cromatografía de capa fina se encuentran B. Spangenberg, C. F. Poole, Ch. Weins, *Quantitative Thin-Layer Chromatography: A Practical Survey*, Berlín: Springer-Verlag, 2011; P. E. Wall, *Thin-Layer Chromatography: A Modern Practical Approach*, Londres: Royal Society of Chemistry, 2005; J. Sherma y B. Fried, eds., *Handbook of Thin-Layer Chromatography*, 3a. ed., Nueva York: Dekker, 2003.

hasta que la capa se haya depositado y adherido fuertemente a la superficie; para algunos propósitos, debe ser calentada en un horno durante varias horas. Varias casas de suministros químicos ofrecen placas precubiertas de varios tipos. Los costos son de unos cuantos dólares por placa. Las dimensiones más comunes de las placas son de 5 × 20, 10 × 20 y 20 × 20 centímetros.

Las placas comerciales pueden ser convencionales y de alta resolución. Los placas convencionales tienen capas gruesas (de 200 a 250 μm) de partículas con un tamaño de 100 μm y diámetros de 5 μm o menores.

Aplicación de la muestra

La aplicación de la muestra tal vez sea el aspecto más crítico de la cromatografía de capa fina. Normalmente la muestra es aplicada como un punto a 1 o 2 cm del límite de la placa. La aplicación manual de muestras se realiza al poner en contacto un tubo capilar que contiene la muestra con la placa o mediante el uso de una jeringa. También existen dispensadores mecánicos disponibles en el mercado, los cuales aumentan la precisión y exactitud de la aplicación de la muestra.

Revelado de placas

El **revelado de placas** es el proceso mediante el cual una muestra es transportada a través de la fase estacionaria mediante una fase móvil. Es análogo a la elución en la cromatografía líquida. Después de aplicar una gota y de evaporar el disolvente, la placa se coloca en un contenedor cerrado saturado con vapores del disolvente revelador. Un extremo de la placa es sumergido en el disolvente revelador; esto debe hacerse con cuidado para evitar el contacto directo entre la muestra y el revelador (véase la **figura 34.4**). Una vez que el revelador ha atravesado la mitad o dos terceras partes de la longitud de la placa, la placa se retira del contenedor y se seca. Después, las posiciones de los componentes son determinadas mediante distintas formas.

Identificación de analitos en la placa

Se utilizan varios métodos para identificar los componentes de la muestra después de una separación. Se pueden aplicar dos métodos comunes a la mayoría de las mezclas orgánicas que involucran la atomización con una disolución de yodo o ácido sulfúrico. Estos dos reactivos reaccionan con los compuestos orgánicos para generar productos oscuros. También se utilizan varios reactivos específicos (como la ninhidrina) para identificar especies separadas.[7]

El proceso de la localización de analitos en una placa de capa fina es llamado **visualización**.

Otro método de detección se basa en la incorporación de un material fluorescente en la fase estacionaria. Después del revelado, la placa es examinada bajo la luz ultravioleta. Los componentes de la muestra apagan la fluorescencia del material de tal forma que toda la placa fluoresce, excepto las zonas donde se ubican los componentes de la muestra.

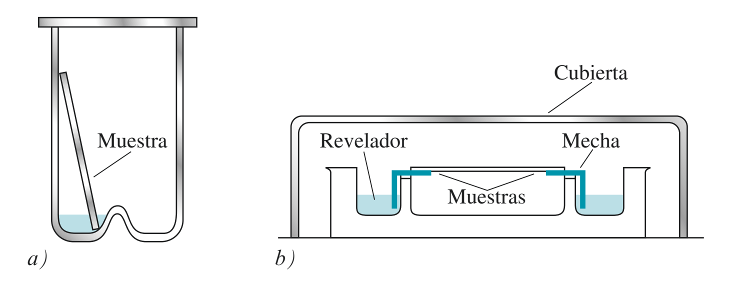


Figura 34.4 *a)* Cámara reveladora de flujo ascendente. *b)* Cámara reveladora de flujo horizontal en la cual las muestras son colocadas en ambos extremos de la placa y reveladas hacia la parte media, duplicando, por lo tanto, el número de muestras que pueden ser acomodadas.

[7]Para mayor información acerca de los cálculos de TLC, véase D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6a. ed., Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007, pp. 850–851.

34B.3 Cromatografía en papel

Las separaciones por cromatografía en papel se realizan de la misma manera que aquellas en placas de capa fina. Los papeles son fabricados a partir de celulosa de gran pureza con un estricto control sobre la porosidad y el grosor. Este tipo de papeles contiene suficiente agua adsorbida para conformar la fase estacionaria acuosa. Sin embargo, puede hacerse que otros líquidos desplacen al agua, proporcionando un tipo distinto de fase estacionaria. Por ejemplo, el papel tratado con aceite de silicona o parafina permite la cromatografía de fase inversa en papel, en la cual la fase móvil es un disolvente polar. También existen en el mercado papeles especiales que contienen un adsorbente o una resina de intercambio iónico, permitiendo la cromatografía en papel de adsorción e intercambio iónico.

34C ELECTROFORESIS CAPILAR[8]

La **electroforesis** es un método de separación basado en las velocidades diferenciales de migración de especies con carga en un campo eléctrico de corriente directa aplicada. Esta técnica de separación para muestras macroscópicas fue desarrollada en un inicio por el químico sueco Arne Tiselius en la década de 1930 para el estudio de proteínas del suero; en 1948, Arne fue galardonado con el Premio Nobel por su trabajo.

La electroforesis en una escala macro ha sido aplicada a una gran variedad de difíciles problemas analíticos de separación: aniones y cationes inorgánicos, aminoácidos, catecolaminas, fármacos, vitaminas, carbohidratos, péptidos, proteínas, ácidos nucleicos, nucleótidos, polinucleótidos y muchas otras especies. Una cualidad particular es su capacidad para separar macromoléculas con carga que son de interés para los bioquímicos, los biólogos y los químicos clínicos. Durante muchos años, la electroforesis ha sido el método elemental utilizado para separar proteínas (enzimas, hormonas y anticuerpos) y ácidos nucleicos (ADN y ARN), para lo cual ofrece una resolución incomparable.

Hasta la aparición de la electroforesis capilar, las separaciones electroforéticas no eran realizadas en columnas sino en un medio plano estabilizado como el papel o en un gel semisólido poroso. Se han realizado separaciones notables en este tipo de medios, pero la técnica era lenta, tediosa y requería de una considerable habilidad del operador. A principios de la década de 1980, los científicos comenzaron a explorar la posibilidad de realizar este mismo tipo de separaciones en cantidades microscópicas de muestra en tubos capilares de sílice fundida. Sus resultados fueron prometedores en términos de resolución, velocidad y potencial para automatización. Como resultado, la electroforesis capilar (EC) se ha desarrollado como una herramienta importante para una gran variedad de problemas analíticos de separación y es el único tipo de electroforesis que discutiremos.[9]

34C.1 Instrumentación para electroforesis capilar

Como se muestra en la **figura 34.5**, la instrumentación para electroforesis capilar es simple. Un capilar, con un diámetro interno de entre 10 y 100 μm y entre 40 y 100 cm de longitud, lleno de disolución amortiguadora, se extiende entre dos depósitos de disolución

---

[8] Para una discusión adicional acerca de la electroforesis capilar, véase M. L. Marina, A. Rios y M. Valcarcel, eds., *Analysis and Detection by Capillary Electrophoresis*, vol. 45 de *Comprehensive Analytical Chemistry*, D. Barcelo, ed., Ámsterdam: Elsevier, 2005; M. A. Strege y A. L. Lagu, eds., *Capillary Electrophoresis of Proteins and Peptides*, Totowa, NJ: Human Press, 2004; J. R. Petersen y A. A. Mohamad, eds., *Clinical and Forensic Applications of Capillary Electrophoresis*, Totowa, NJ: Human Press, 2001; R. Weinberger, *Practical Capillary Electrophoresis*, 2a. ed., Nueva York: Academic Press, 2000.

[9] Para revisiones recientes, véase M. Geiger, A. L. Hogerton y M. T. Bowser, *Anal. Chem.*, **2012**, *84*, 577, DOI: 10.1021/ac203205a; N. W. Frost, M. Jing y M. T. Bowser, *Anal. Chem.*, **2010**, *82*, 4682, DOI: 10.1021/ac101151k.

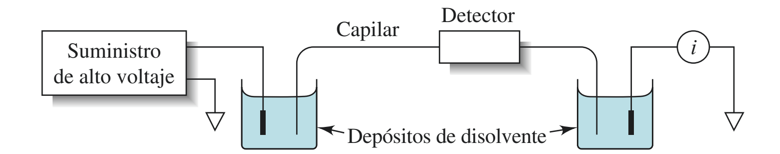


Figura 34.5 Diagrama de un sistema de electroforesis capilar.

amortiguadora que también contiene electrodos de platino. La introducción de la muestra se realiza en uno de los extremos y la detección en el extremo opuesto. Se aplica un potencial de entre 5 y 30 kV de corriente directa. Se puede invertir la polaridad positiva del alto voltaje en la figura 34.5 para permitir la separación de aniones.

La introducción de la muestra es acompañada por una inyección electrocinética o de presión. En la inyección electrocinética, un extremo del capilar y su electrodo son removidos de los compartimentos de la disolución amortiguadora y colocados en un pequeño vaso de muestra. Entonces se aplica un voltaje durante un tiempo medido, causando que la muestra entre en el capilar mediante una combinación de migración iónica y flujo electroosmótico (véase la siguiente sección). En la inyección hidrodinámica, el extremo del capilar en el que se introduce la muestra también es colocado en un pequeño vaso que contiene la disolución de la muestra; pero en este caso, la diferencia de presión conduce la disolución de la muestra hacia el interior del capilar. La diferencia de presión puede ser inducida al aplicar un vacío en el extremo del detector o al elevar la muestra (inyección hidrodinámica).

Debido a que los analitos separados se mueven más allá de un punto común en la mayoría de los tipos de electroforesis capilar, los detectores son similares en diseño y función a aquellos descritos para HPLC. La **tabla 34.3** enlista varios de los métodos de detección que han sido reportados para la electroforesis capilar. La segunda columna de la tabla muestra límites de detección representativos para dichos detectores.

34C.2 Flujo electroosmótico

Una característica única de la electroforesis capilar es el **flujo electroosmótico**. Cuando se aplica un alto voltaje a través de un tubo capilar de sílice fundida que contiene una

TABLA 34.3

Detectores para electroforesis capilar*

Tipo de detector	Límite de detección representativo‡ (attomoles detectadas)
Espectrometría	1–1000
Absorción†	1–0.01
Fluorescencia	10
Lentes térmicos†	1000
Raman†	1–0.0001
Quimioluminiscencia†	1–0.01
Espectrometría de masas	
Electroquímica	
Conductividad†	100
Potenciometría†	1
Amperometría	0.1

*B. Huang, J. J. Li, L. Zhang y J. K. Cheng, *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 2366, DOI: 10.1021/ac9511253; S. C. Beale, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 279, DOI: 10.1021/a19800141; S. N. Krylov y N. J. Dovichi, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 111, DOI: 10.1021/a1000014c; S. Hu y N. J. Dovichi, *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 2833, DOI: 10.1021/ac0202379.
‡Los límites de detección citados fueron determinados con volúmenes de inyección de 18 pL a 10 nL.
†El límite de detección de masa fue convertido a partir del límite de detección de la concentración utilizando un volumen de inyección de 1 nL.

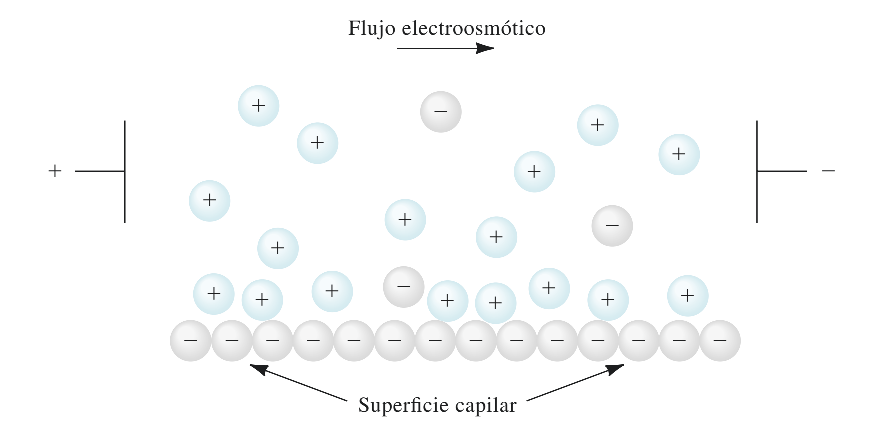


Figura 34.6 Distribución de carga en una interfaz sílice/capilar y el flujo electroosmótico resultante. (Reimpreso y adaptado con autorización de A. G. Ewing, R. A. Wallingford, y T. M. Olefirowicz, *Anal. Chem.*, 1989, *61*, 292A. DOI: 10.1021/ ac00179a002. Copyright 1989 American Chemical Society.)

disolución amortiguadora, normalmente ocurre un flujo electroosmótico en el cual el disolvente migra hacia el cátodo. La velocidad de migración puede ser considerable. Por ejemplo, se ha determinado que una disolución amortiguadora 50 mM pH 8 fluye a través de un capilar de 50 cm hacia el cátodo a aproximadamente 5 cm/min cuando se aplica un potencial de 25 kV.[10]

Como se muestra en la **figura 34.6**, la causa del flujo electroosmótico es la capa eléctrica doble que se desarrolla en la interfaz sílice/disolución. A valores de pH mayores que 3, la pared interna del capilar de sílice tiene carga negativa debido a la ionización de los grupos silanol de la superficie (Si—OH). Los cationes de la disolución amortiguadora se aglomeran en una capa eléctrica doble adyacente a la superficie negativa del capilar de sílice. Los cationes en la capa externa difusa de la capa doble son atraídos hacia el cátodo, o electrodo negativo y, puesto que están disueltos, arrastran consigo al disolvente. Como se muestra en la **figura 34.7**, la electroósmosis conduce al flujo mayor de la disolución que tiene un perfil plano a través del tubo, porque el flujo se origina en las paredes del tubo. Este perfil contrasta con el perfil laminar (parabólico) que se observa con el flujo conducido por presión encontrado en la HPLC. Debido a que el perfil es esencialmente plano, el flujo electroosmótico no contribuye de manera significativa al ensanchamiento de banda, como sí lo hace el flujo conducido por presión en la cromatografía líquida.

Por lo general, la velocidad del flujo electroosmótico es mayor que las velocidades electroforéticas de migración de los iones individuales y se convierte efectivamente en la bomba de la fase móvil de la EC. Aunque los analitos migran de acuerdo con sus cargas dentro del capilar, la velocidad del flujo electroosmótico normalmente es suficiente para barrer todas las especies positivas, neutras e incluso negativas hacia el mismo extremo del capilar de tal modo que todas pueden ser detectadas conforme pasan por un punto común (véase la **figura 34.8**). El **electroferograma** resultante es similar a un cromatograma, pero con picos más estrechos.

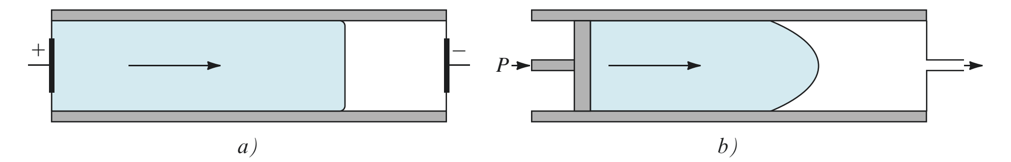


Figura 34.7 Perfiles de flujo para líquidos bajo *a)* flujo electroosmótico y *b)* flujo inducido por presión.

[10]J. D. Olechno, J. M. Y. Tso, J. Thayer y A. Wainright, *Amer. Lab.*, **1990**, *22*(17), 51.

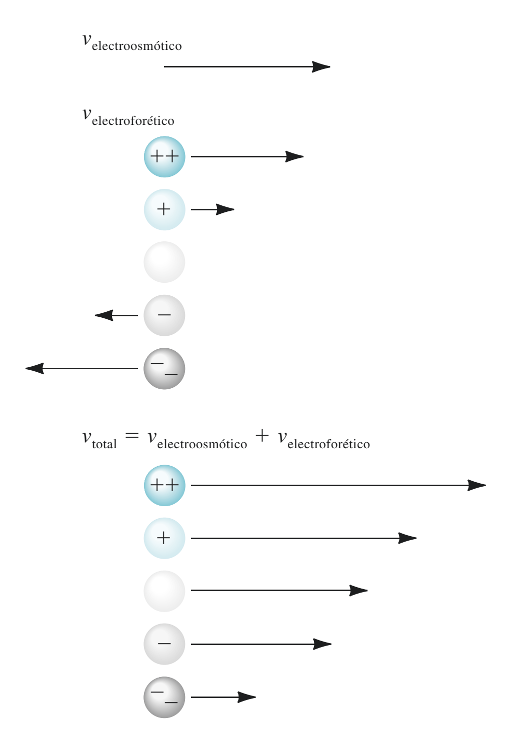


Figura 34.8 Velocidades en presencia de flujo electroosmótico. La longitud de la flecha junto a cada ion indica la magnitud de su velocidad; la dirección de la flecha indica la dirección del desplazamiento. El electrodo negativo está del lado derecho y el electrodo positivo, a la izquierda de esta sección de la disolución.

La electroósmosis es deseable en ciertos tipos de electroforesis capilar, pero en otros tipos no lo es. Puede ser minimizada al cubrir la parte interna de la pared del capilar con un reactivo como el trimetilclorosilano para eliminar los grupos silanol de la superficie.

34C.3 Bases para las separaciones electroforéticas

La velocidad de migración v de un ion en un campo eléctrico está dada por

$$v = \mu_e E = \mu_e \times \frac{V}{L} \qquad (34.1)$$

donde E es la fuerza del campo eléctrico en volts por centímetro, V es el voltaje aplicado, L es la longitud del tubo entre los electrodos y μ_e es la **movilidad electroforética**, la cual es proporcional a la carga en el ion e inversamente proporcional a la fuerza retardadora de fricción sobre el ion. La fuerza retardadora de fricción sobre un ion es determinada por el tamaño y forma del ion y la viscosidad del medio.

La **movilidad electroforética** es la proporción de la velocidad de migración de un ion con el campo eléctrico aplicado.

Aunque la EC no es un proceso cromatográfico, con frecuencia las separaciones son descritas de manera similar a la cromatografía. Por ejemplo, en la electroforesis podemos calcular el número de platos N mediante la fórmula

$$N = \frac{\mu_e V}{2D} \qquad (34.2)$$

donde D es el coeficiente de difusión del soluto (cm^2/s). Debido a que la resolución aumenta con el número de platos, es deseable aplicar altos voltajes para alcanzar separaciones de alta resolución. Observe que para la electroforesis, contrario a la situación en cromatografía, el número de platos no aumenta con la longitud de la columna. Normalmente el número de platos en la electroforesis capilar es de entre 100,000 y 200,000 al voltaje normal aplicado.

34C.4 Aplicaciones de la electroforesis capilar

Las separaciones electroforéticas capilares se realizan de varias formas llamadas modos. Entre estos modos se incluyen el **enfoque isoeléctrico**, la **isotacoforesis** y la **electroforesis capilar de zona** (CZE, por sus siglás en inglés). Solo trataremos la electroforesis capilar de zona, en la cual la composición de la disolución amortiguadora es constante a lo largo de la región de separación. El campo aplicado provoca que cada uno de los diferentes componentes iónicos de la mezcla migre de acuerdo con su propia movilidad y se separe en zonas que pueden ser completamente resueltas o pueden superponerse de manera parcial. Las zonas completamente resueltas tienen regiones de disolución amortiguadora entre sí. La situación es análoga a la cromatografía en columna de elución, donde algunas regiones de la fase móvil se localizan entre las zonas que contienen analitos separados.

Separación de iones pequeños

Para la mayoría de las separaciones electroforéticas de iones pequeños, el menor tiempo de análisis resulta cuando los iones del analito se mueven en la misma dirección que el flujo electroosmótico. Por lo tanto, para separaciones de cationes, las paredes de los capilares no son tratadas y el flujo electroosmótico y el movimiento de los cationes ocurre hacia el cátodo. Para la separación de aniones, por otra parte, el flujo electroosmótico es invertido al tratar las paredes del capilar con una sal de alquil amonio, como el bromuro de cetil trimetilamonio. Los iones amonio con carga positiva se unen a la superficie de sílice con carga negativa y a su vez crean una doble capa de disolución con carga negativa, la cual es atraída hacia el ánodo, invirtiendo el flujo electroosmótico.

En el pasado, el método más común para el análisis de pequeños aniones ha sido la cromatografía de intercambio iónico. Para cationes, las técnicas preferidas han sido la espectroscopia de absorción atómica y la espectrometría de emisión de plasma acoplado inductivamente o de masas. En los años recientes, los métodos de electroforesis capilar han comenzado a competir con estos métodos tradicionales para el análisis de iones pequeños. Se han reconocido varias razones para la adopción de los métodos electroforéticos: el menor costo de los equipos, los menores tamaños de muestra requeridos, mucha mayor velocidad y mejor resolución. Sin embargo, debido a que las variaciones en las velocidades de flujo electroosmótico dificultan la reproducibilidad de las separaciones por EC, los métodos de CL y los métodos de espectrometría atómica aún son los más utilizados para iones inorgánicos pequeños.

El costo inicial del equipo y el gasto de mantenimiento para la electroforesis suelen ser significativamente menores que aquellos para la cromatografía iónica y los instrumentos de espectroscopia atómica. Los instrumentos de EC simples con detección UV-visible pueden costar entre 10,000 y 20,000 dólares, pero los instrumentos detectores de espectrometría de masas pueden costar mucho más.

Los tamaños de muestra para la electroforesis están en el intervalo de los nanolitros, pero en general se necesitan muestras en el intervalo de los microlitros o mayores para otros tipos de análisis de iones pequeños. Por lo tanto, los métodos electroforéticos son más sensibles que los métodos basados en la masa (pero no más sensibles que los basados en la concentración).

La **figura 34.9** ilustra la insuperable rapidez y resolución de las separaciones electroforéticas de aniones pequeños. En ella, 30 aniones fueron limpiamente separados en tan solo tres minutos. Por lo general, la separación de intercambio iónico permite separar

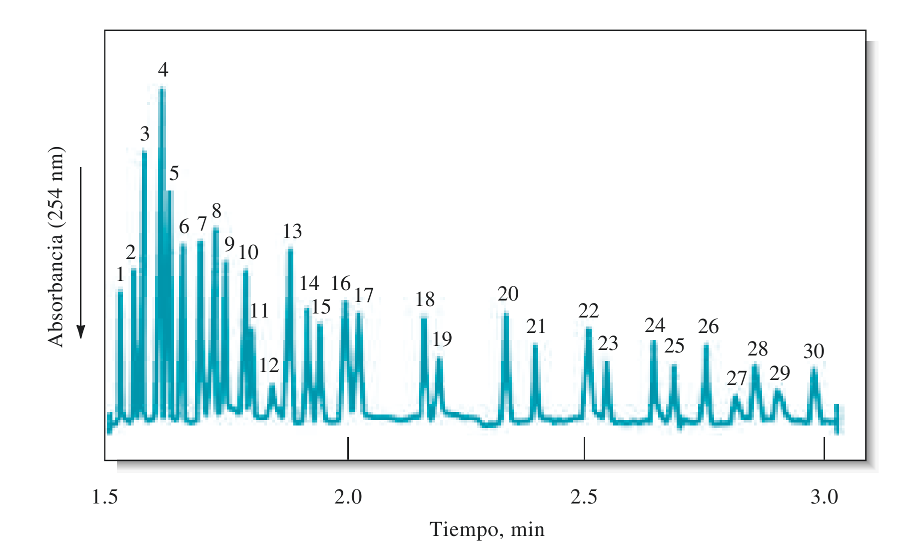


Figura 34.9 Electroferograma mostrando la separación de 30 aniones. Diámetro interno del capilar: 50 μm (sílice fundida). Detección: UV indirecta, 254 nm. Picos: 1 = tiosulfato (4 ppm), 2 = bromuro (4 ppm), 3 = cloruro (2 ppm), 4 = sulfato (4 ppm), 5 = nitrito (4 ppm), 6 = nitrato (4 ppm), 7 = molibdato (10 ppm), 8 = azida (4 ppm), 9 = tungstato (10 ppm), 10 = monofluorofosfato (4 ppm), 11 = clorato (4 ppm), 12 = citrato (2 ppm), 13 = fluoruro (1 ppm), 14 = formato (2 ppm), 15 = fosfato (4 ppm), 16 = fosfito (4 ppm), 17 = clorito (4 ppm), 18 = galactarato (5 ppm), 19 = carbonato (4 ppm), 20 = acetato (4 ppm), 21 = etanosulfonato (4 ppm), 22 = propionato (5 ppm), 23 = propanosulfonato (4 ppm), 24 = butirato (5 ppm), 25 = butanosulfonato (4 ppm), 26 = valerato (5 ppm), 27 = benzoato (4 ppm), 28 = *l*-glutamato (5 ppm), 29 = pentanosulfonato (4 ppm), 30 = *d*-gluconato (5 ppm). (Reimpreso a partir de W. A. Jones y P. Jandik, *J. Chromatogr.*, **1991**, *546*, 445, DOI: 10.1016/s0021- 9673(01)93043-2, con autorización de Elsevier.)

tan solo tres o cuatro aniones en un periodo similar. La **figura 34.10** ilustra además la velocidad a la cual pueden realizarse las separaciones. Como puede observarse, 19 cationes fueron separados en menos de dos minutos.

Separación de especies moleculares

Una gran variedad de herbicidas, pesticidas y farmacéuticos sintéticos pequeños, que son iones o pueden ser derivatizados para producir iones, han sido separados y analizados por EC. La **figura 34.11** ilustra este tipo de aplicación en la que los fármacos antiinflamatorios, los cuales tienen propiedades ácidas con pK_as característicos, son separados en menos de 15 min.

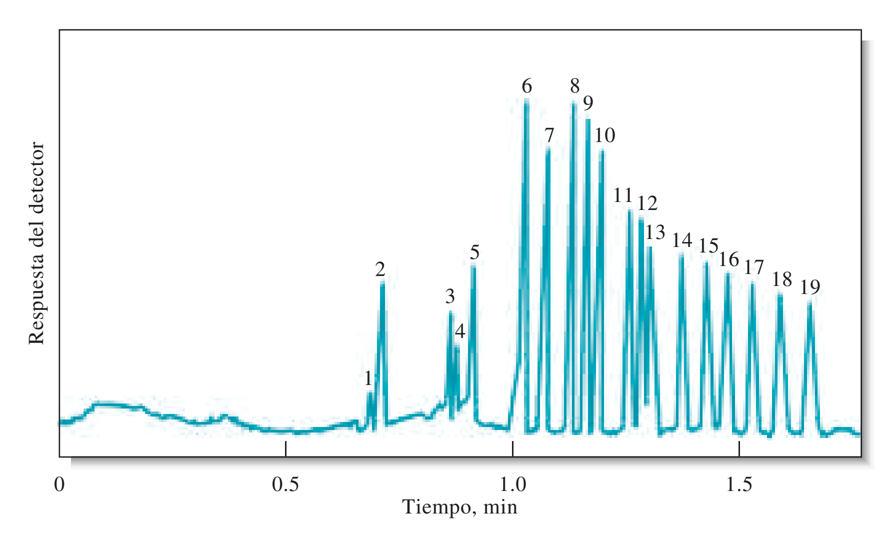


Figura 34.10 Separación de álcalis, alcalinotérreos y lantánidos. Capilar: 36.5 cm × 75 μm de sílice fundida, + 30 kV. Inyección: hidrostática, 20 s a 10 cm. Detección: UV indirecta, 214 nm. Picos: 1 = rubidio (2 ppm), 2 = potasio (5 ppm), 3 = calcio (2 ppm), 4 = sodio (1 ppm), 5 = magnesio (1 ppm), 6 = litio (1 ppm), 7 = lantano (5 ppm), 8 = cerio (5 ppm), 9 = praseodimio (5 ppm), 10 = neodimio (5 ppm), 11 = samario (5 ppm), 12 = europio (5 ppm), 13 = gadolinio (5 ppm), 14 = terbio (5 ppm), 15 = disprosio (5 ppm), 16 = holmio (5 ppm), 17 = erbio (5 ppm), 18 = tulio (5 ppm), 19 = iterbio (5 ppm). (Reimpreso a partir de A. Weston, P. R. Brown, P. Jandik, W. R. Jones y A. L. Heckenberg, *J. Chromatog. A*, **1992**, *593*, 289, DOI: 10.1016/0021-9673(92)80297-8, con autorización de Elsevier.)

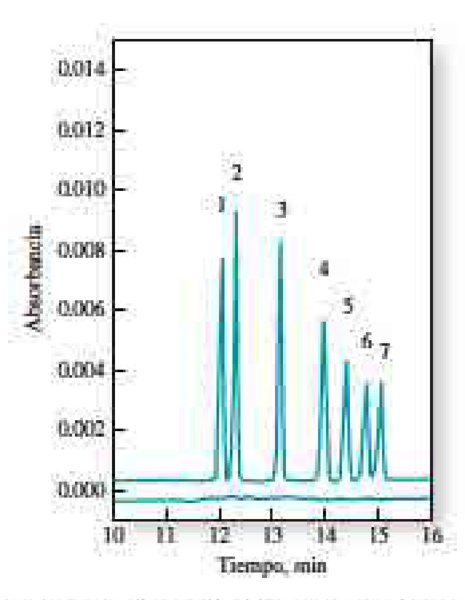
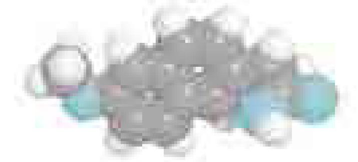


Figura 34.11 Separación de fármacos antiinflamatorios por CZE. Detección UV a 200 nm. Analitos 1) sulindac, 2) indometacina, 3) piroxicam, 4) cetoprofeno, 5) nimesulida, 6) ibuprofeno, 7) naproxeno. (Tomado de Y. L. Chen y S. M. Wu, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2005**, *381*, 907, DOI: 10.1007/s00216-004-2970-x. Con autorización de Springer-Verlag.



Naproxeno



Ibuprofeno



Tolmetina

Modelos moleculares de los fármacos antiinflamatorios naproxeno, ibuprofeno y tolmetina. Se cree que estos agentes antiinflamatorios no esteroideos aminoran el dolor al inhibir la síntesis de prostaglandinas que son producidas por el cuerpo humano en respuesta a la presencia de toxinas, agentes infecciosos y fluidos de tejidos que resultan del proceso de inflamación. Las altas concentraciones de prostaglandinas causan fiebre y dolor. El ibuprofeno también es conocido como Motrin, Advil o Nuprin. El naproxeno de sodio es Aleve y la tolmetina es tolectina. Cada uno ha sido utilizado para tratar síntomas de artritis y aliviar el dolor causado por la gota; bursitis, tendinitis; esguinces; desgarres y otras lesiones; así como cólicos menstruales. El ibuprofeno y el naproxeno están disponibles sin receta médica.

Las proteínas, los aminoácidos y los carbohidratos han sido separados en tiempos mínimos mediante CZE. En el caso de los carbohidratos neutros, las separaciones son precedidas por la formación de complejos de borato con carga negativa. La separación de las mezclas de proteínas se ilustra en la figura 34.12. El artículo 34.1 describe el uso de arreglos de electroforesis capilar para la secuenciación del ADN.

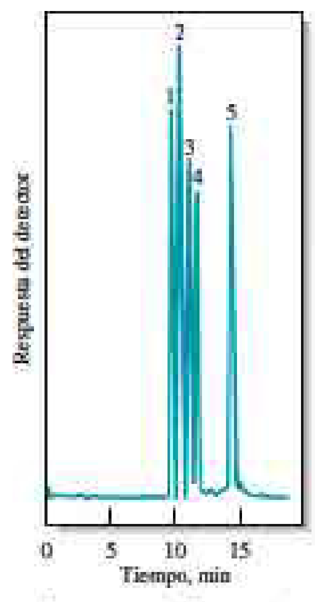


Figura 34.12 Separación por CZE de una mezcla de proteínas modelo. Condiciones: disolución amortiguadora pH 2.7. Detección de la absorbancia: 214 nm, 22 kV, 10 A. Picos: identificados en la siguiente tabla.

Proteínas modelo separadas a pH 2.7

Núm. de pico	Proteínas	Masa molecular	Punto isoeléctrico, pH
1	Citocromo c	12,400	10.7
2	Lisozima	14,100	11.1
3	Tripsina	24,000	10.1
4	Tripsinógeno	23,700	8.7
5	Inhibidor de tripsina	20,100	4.5

ARTÍCULO 34.1

Arreglos de electroforesis capilar en la secuenciación del ADN

Uno de los principales objetivos del proyecto del genoma humano fue determinar el orden de la ocurrencia de las cuatro bases, adenina (A), citosina (C), guanina (G) y timina (T), en las moléculas de ADN. La secuencia define el código genético de un individuo. La necesidad de secuenciar el ADN ha impulsado el desarrollo de varios instrumentos analíticos nuevos. Entre los más atractivos de estos métodos está la electroforesis de conjunto de capilares.[11] En esta técnica son operados en paralelo alrededor de 96 capilares. Los capilares son llenados con una matriz de separación, normalmente un gel lineal de poliacrilamida. Los capilares tienen diámetros internos de 35 a 75 μm y una longitud de entre 30 y 60 cm.

En la secuenciación, el ADN extraído de las células es fragmentado mediante varios métodos. Dependiendo de la base terminal en el fragmento, uno de cuatro colorantes fluorescentes es unido a los diversos fragmentos. La muestra contiene fragmentos de distintos tamaños, cada uno con una marca fluorescente. Bajo la influencia del campo electroforético, los fragmentos de menor masa molecular se mueven más rápido y alcanzan el detector antes que los fragmentos de mayor masa molecular. La secuencia de ADN se determina mediante la secuencia de color de los fragmentos eluidos. Se utilizan láseres para excitar los colorantes fluorescentes. Un método utiliza un sistema de barrido tal que el conjunto de capilares se mueve en relación con el láser de excitación y el sistema de detección de las cuatro longitudes de onda. En el sistema de detección ilustrado en la **figura 34A.1**, un haz láser se enfoca en el conjunto de capilares mediante una lente. La región iluminada por el láser se proyecta en un detector CCD (véase la sección 24A.4). Los filtros permiten la selección de longitud de onda para detectar los cuatro colores. Se ha reportado la separación simultánea de 11 fragmentos de ADN en 100 capilares.[12] Otros diseños incluyen los sistemas detectores de flujo laminar y un detector que utiliza dos láseres de diodo para la excitación. La instrumentación comercial está disponible a partir de varias compañías de instrumentos. Los secuenciadores miniaturizados de ADN se han desarrollado mediante una tecnología de laboratorio en chip. Esos sistemas en miniatura se han vuelto más portátiles, lo cual facilita el uso en campo para aplicaciones forenses y de otros tipos.

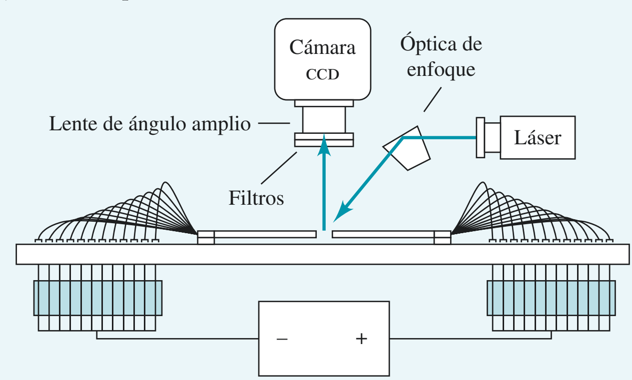


Figura 34A.1 Sistema de fluorescencia láser en columna para arreglos de electroforesis en capilar. Un láser es enfocado como una línea en el arreglo de capilares a un ángulo de 45º. La fluorescencia es filtrada y detectada por una cámara CCD a través de una lente de ángulo amplio. (Reimpreso y adaptado con autorización de K. Ueno y E. S. Yeung, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 1424, **DOI:** 10.1021/ac00081a010. Copyright 1994 American Chemical Society.)



Resumen de hoja de cálculo En el capítulo 15 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, se utilizan los datos de electroforesis capilar para determinar las movilidades de iones inorgánicos. Los resultados de la electroforesis capilar también son utilizados para determinar los valores de pK_a de varios agentes orgánicos débiles.

34D ELECTROCROMATOGRAFÍA CAPILAR

La **electrocromatografía capilar** (CEC, por sus siglas en inglés) es un híbrido entre la HPLC y la electroforésis capilar (EC) que ofrece algunas de las mejores características de los dos métodos.[13] Al igual que la HPLC, se puede aplicar a la separación de especies neutras. Al igual que la EC, proporciona separaciones altamente eficientes en microvolúmenes de

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

[11]Para revisiones, véase I. Kheterpal y R. A. Mathies, *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 31A, **DOI:** 10.1021/ac990099w; M. Geiger, A. L. Hogerton, y M. T. Bowser, *Anal. Chem.*, **2012**, *84*, 577, **DOI:** 10.1021/ac203205a; N. W. Frost, M. Jing, y M. T. Bowser, *Anal. Chem.*, **2010**, *82*, 4682, **DOI:** 10.1021/ac101151k.

[12]K. Ueno y E. S. Yeung, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 1424, **DOI:** 10.1021/ac00081a010.

[13]Para una discusión acerca de este método, véase L. A. Colon, Y. Guo, y A. Fermier, *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 461A, **DOI:** 10.1021/ac9717245.

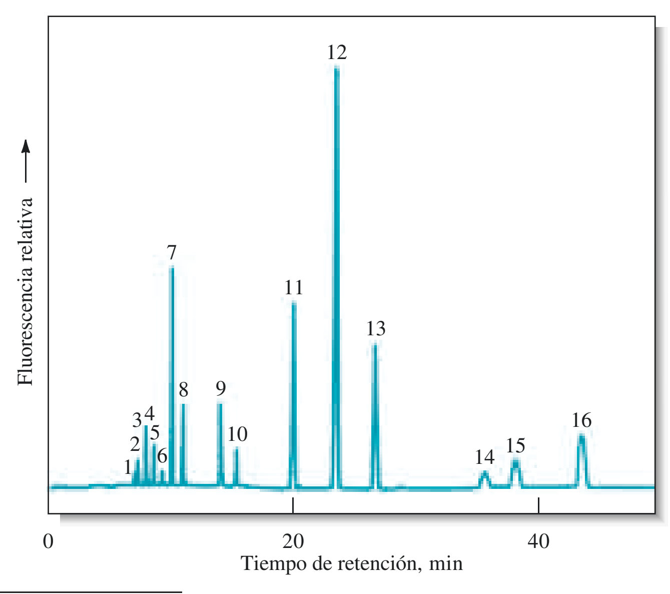
disolución de muestra sin la necesidad de los sistemas de bombeo de alta presión requeridos para la HPLC. En la CEC, una fase móvil es transportada a través de una fase estacionaria por flujo electroosmótico. Como se muestra en la figura 34.7, el bombeo electroosmótico conduce a un perfil de bloque plano, en lugar del perfil parabólico que resulta del flujo inducido por presión. El perfil plano conduce a bandas más estrechas y, por lo tanto, a altas eficiencias de separación.

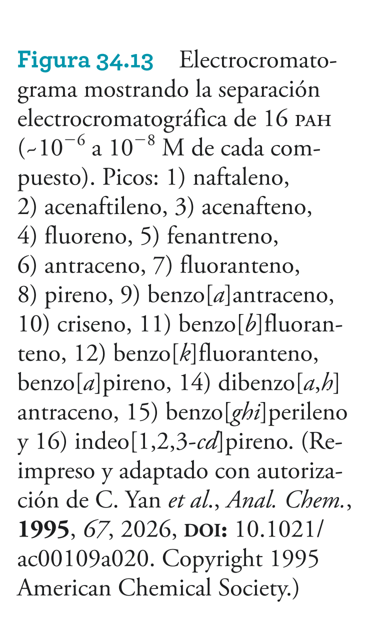
34D.1 Electrocromatografía en columna empacada

La electrocromatografía basada en columnas empacadas es la menos madura de las técnicas de electroseparación. En este método, un disolvente polar normalmente es conducido por un flujo electroosmótico a través de un capilar que está empacado con un embalaje de HPLC de fase inversa. Las separaciones dependen de la distribución de las especies del analito entre la fase móvil y la fase líquida estacionaria mantenida en el embalaje. La **figura 34.13** muestra un electrocromatograma típico para la separación de 16 hidrocarburos poliaromáticos (PAH, por sus siglas en inglés) en un capilar de 33 cm de longitud con un diámetro interno de 75 μm. La fase móvil consistía en acetonitrilo en una disolución de borato de sodio 4 mM. La fase estacionaria consistía en partículas de octadecilsílice de 3 μm.

34D.2 Cromatografía capilar electrocinética micelar

Los métodos electroforéticos capilares que hemos descrito no pueden aplicarse a la separación de solutos sin carga. Sin embargo, en 1984 Terabe y sus colaboradores[14] describieron una modificación del método que permitió la separación de fenoles y compuestos nitroaromáticos de baja masa molecular con un equipo como el mostrado en la figura 34.5. En esta técnica se introduce un surfactante a un nivel de concentración en el cual se forman **micelas**. Las micelas se forman en disoluciones acuosas cuando la concentración de una especie iónica que tiene una cadena larga hidrocarbonada se aumenta por encima de un cierto nivel llamado **concentración micelar crítica** (CMC). En este punto, el surfactante comienza a formar agregados estéricos conformados por entre 40 y 100 iones con sus colas hidrocarbonadas en el interior del agregado y sus extremos con carga en el exterior, expuestos al agua. Las micelas constituyen una segunda fase estable que puede incorporar compuestos no polares en el interior de hidrocarburo de las partículas,




Figura 34.13 Electrocromatograma mostrando la separación electrocromatográfica de 16 PAH (~10^{-6} a 10^{-8} M de cada compuesto). Picos: 1) naftaleno, 2) acenaftileno, 3) acenafteno, 4) fluoreno, 5) fenantreno, 6) antraceno, 7) fluoranteno, 8) pireno, 9) benzo[*a*]antraceno, 10) criseno, 11) benzo[*b*]fluoranteno, 12) benzo[*k*]fluoranteno, benzo[*a*]pireno, 14) dibenzo[*a*,*h*] antraceno, 15) benzo[*ghi*]perileno y 16) indeo[1,2,3-*cd*]pireno. (Reimpreso y adaptado con autorización de C. Yan *et al.*, *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 2026, DOI: 10.1021/ac00109a020. Copyright 1995 American Chemical Society.)

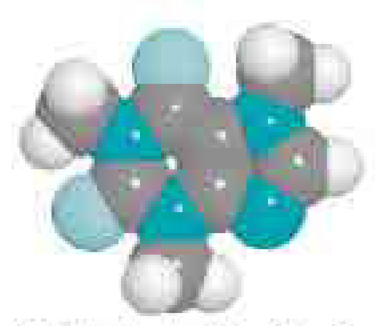
[14] S. Terabe et al., *Anal. Chem.*, **1984**, *56*, 111; DOI: 10.1021/ac00265a031; S. Terabe, K. Otsuka, y T. Ando, *Anal. Chem.*, **1985**, *57*, 841, DOI: 10.1021/ac00281a014; S. Terabe, *Anal. Chem.*, **2004**, *76*, 240A, DOI: 10.1021/ac0415859.

solubilizando, por lo tanto, las especies no polares. La solubilización suele encontrarse cuando un material o una superficie grasa es lavada con una disolución de detergente.

La electroforesis capilar realizada en presencia de micelas es llamada **cromatografía capilar electrocinética micelar** y en inglés sus siglas son MEKC. En esta técnica se agregan surfactantes a la disolución amortiguadora de operación en cantidades que superan la concentración micelar crítica. Para la mayoría de las aplicaciones actuales, el surfactante ha sido el dodecil sulfato de sodio (SDS, por sus siglas en inglés). La superficie de una micela iónica de este tipo tiene una carga negativa grande, la cual ofrece una gran movilidad electroforética. Sin embargo, la mayoría de las disoluciones amortiguadoras exhiben una velocidad de flujo electroosmótico hacia el electrodo negativo que es tan alta que las micelas aniónicas también son transportadas hacia el mismo electrodo, aunque a velocidades mucho menores.

Por lo tanto, durante un experimento la mezcla de la disolución amortiguadora consiste en una fase acuosa que se mueve más rápido y una fase micelar con movimiento más lento. Cuando se introduce una muestra en este sistema, los componentes se distribuyen a sí mismos entre la fase acuosa y la fase de hidrocarburos en el interior de las micelas. Las posiciones de los equilibrios resultantes dependen de la polaridad de los solutos. Con los solutos polares, la disolución acuosa es favorecida; con los compuestos no polares, es preferido el ambiente de los hidrocarburos.

Los fenómenos descritos anteriormente son muy similares a lo que ocurre en una columna cromatográfica de partición líquida, excepto porque la "fase estacionaria" se mueve a lo largo de la columna, aunque a una velocidad mucho menor que la fase móvil. El mecanismo de separaciones es idéntico en ambos casos y depende de las diferencias en las constantes de distribución para los analitos en la fase móvil acuosa y la **fase seudoestacionaria** de los hidrocarburos. El proceso es entonces una cromatografía verdadera; de ahí el nombre de *cromatografía* capilar electrocinética micelar. La figura 34.14 ilustra dos separaciones típicas por MEKC.



Modelo molecular de la cafeína. La cafeína estimula la corteza cerebral al inhibir una enzima que inactiva una cierta forma de adenosina trifosfato, la molécula que suministra energía. La cafeína está presente en el café, el té y las bebidas de cola.

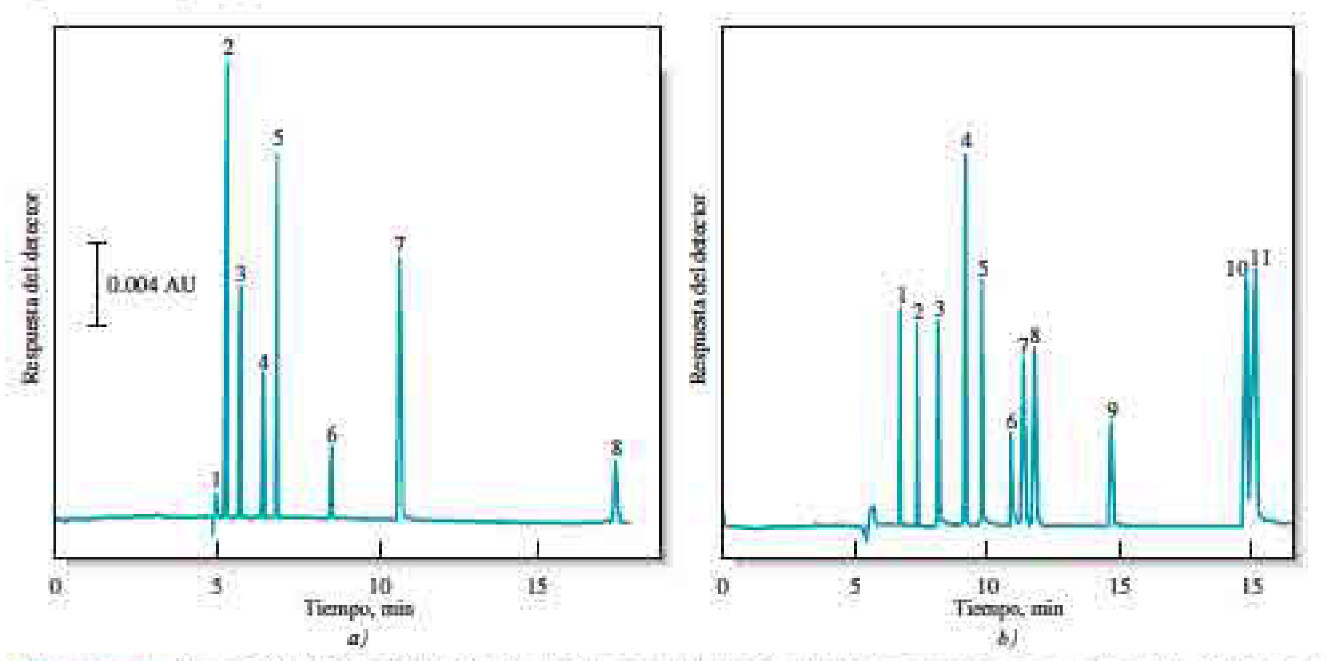


Figura 34.14 Separación típica mediante MEKC. *a)* Algunos compuestos de prueba: 1 = metanol, 2 = resorcinol, 3 = fenol, 4 = *p*-nitroanilina, 5 = nitrobenceno, 6 = tolueno, 7 = 2-naftol, 8 = Sudan III. Capilar: 50 μm de diámetro interno, 500 mm al detector. Voltaje aplicado: ca. 15 kV. Detección: Absorción UV, 210 nm. *b)* Análisis de una medicina para el resfriado. Compuestos: 1 = acetaminofeno, 2 = cafeína, 3 = sulpirina, 4 = naproxeno, 5 = guaifenesina, 6 = impureza, 7 = fenacetina, 8 = etenzamida, 9 = 4-isopropilantipirina, 10 = noscapina, 11 = clorofeniramina y tipepidina. Voltaje aplicado: 20 kV. Capilar: igual que en *a)*. Detección: Absorción UV, 220 nm. (Reimpreso a partir de S. Terabe, *Trends Anal. Chem.*, **1989**, *8*, 129, DOI: 10.1016/0165- 9936(89)85022-8, con autorización de Elsevier.)

La cromatografía capilar en presencia de micelas parece tener un futuro promisorio. Una ventaja que esta técnica híbrida tiene sobre la HPLC es que tiene eficiencias de columna mucho mayores (100,000 platos o más). Además, es fácil cambiar la fase secundaria en MEKC, porque solo involucra el cambio de la composición micelar de la disolución amortiguadora. En contraste, en la HPLC la fase secundaria solo puede ser alterada al cambiar el tipo de empaque de la columna. La técnica de MEKC parece ser particularmente útil para separar moléculas pequeñas que son imposibles de separar por electroforesis tradicional.



Resumen de hoja de cálculo En el ejercicio final del capítulo 15 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2a. ed.*, se utiliza la cromatografía capilar electrocinética micelar para determinar la concentración micelar crítica (CMC) de un surfactante. Se desarrolla una ecuación para relacionar el factor de retención con la CMC. Así, los tiempos de retención medidos son utilizados para determinar la CMC a partir de un análisis por regresión lineal.

34E FRACCIONAMIENTO CAMPO-FLUJO

El fraccionamiento campo-flujo (FFF, por sus siglas en inglés) describe un grupo de técnicas analíticas que se están volviendo muy útiles en la separación y caracterización de materiales disueltos o suspendidos, como polímeros, partículas grandes y coloides. El concepto de FFF fue descrito en un principio por Giddings en 1966.[15] Sin embargo, sus aplicaciones prácticas y ventajas sobre otros métodos apenas se han demostrado en los años recientes.[16]

34E.1 Mecanismos de separación

Las separaciones en FFF se llevan a cabo en un canal de flujo delgado en forma de listón, como el que se muestra en la **figura 34.15**. El canal normalmente tiene entre 25 y 100 cm de longitud y de 1 a 3 cm de ancho. El grosor de la estructura en forma de listón normalmente es de 50 a 500 μm. Por lo general, el canal es cortado a partir de un espaciador delgado e intercalado entre dos paredes. Se aplica un campo eléctrico, térmico o fuerza centrífuga de forma perpendicular a la dirección del flujo. De manera alternativa, se puede utilizar un flujo cruzado perpendicular a la dirección del flujo principal.

En la práctica, la muestra es inyectada en la entrada del canal. Después, el campo externo es aplicado a lo largo de la cara del canal, como se ilustra en la figura 34.15. En presencia del campo, los componentes de la muestra migran hacia la **pared de acumulación** a una velocidad determinada por la fuerza de la interacción del componente con el campo. Los componentes de la muestra alcanzan rápidamente una concentración de estado estacionario cerca de la pared de acumulación, como muestra la **figura 34.17**. El grosor promedio de la capa del componente l está relacionado con el coeficiente de difusión de la molécula D y con la velocidad de campo inducido U hacia la pared. Cuanto más rápido sea el desplazamiento del componente en el campo, más delgada es la capa cercana a la pared. Cuanto mayor sea el coeficiente de difusión, más ancha será la capa. Debido a que los componentes de la muestra tienen diferentes valores de D y U, el promedio del grosor de la capa varía entre los componentes.

*Este material se encuentra disponible solo en inglés.

[15]J. C. Gidding, *Sep Sci.*, **1966**, *1*, 123, DOI: 10.1080/01496396608049439.

[16]Para una revisión de los métodos de FFF, véase J. C. Giddings, *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 592A, DOI: 10.1021/ac00115a001.

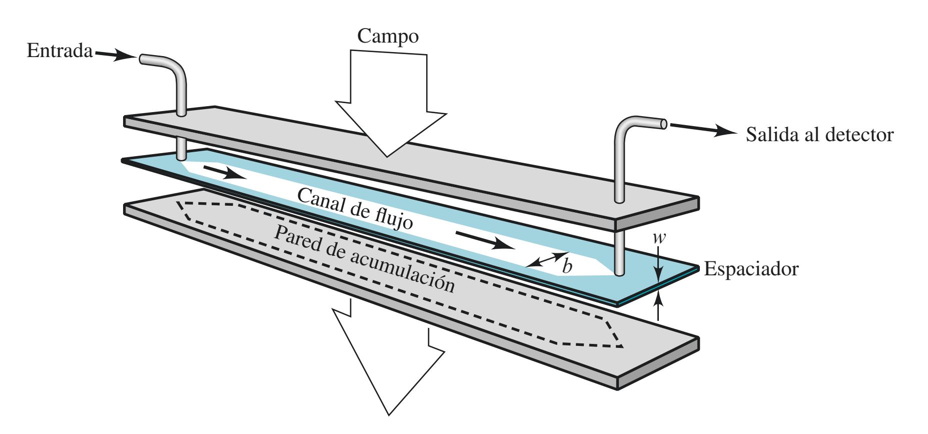


Figura 34.15 Diagrama esquemático del canal de flujo del FFF intercalado entre las dos paredes. Se aplica un campo externo (eléctrico, térmico o fuerza centrífuga) perpendicular a la dirección de flujo.

Una vez que los componentes han alcanzado sus perfiles de estado estacionario cerca de la pared de acumulación, inicia el canal de flujo. El flujo es laminar, resultando en el perfil parabólico mostrado en el lado izquierdo de la **figura 34.16**. El principal transportador del flujo tiene su velocidad más alta en el centro del canal y su velocidad más baja cerca de las paredes. Los componentes que interactúan fuertemente con el campo son comprimidos muy cerca de la pared, como se muestra para el componente A en la figura 34.17. En esta parte son eluidos por el disolvente de lento movimiento. Los componentes B y C sobresalen más hacia el interior del canal y experimentan un disolvente de mayor velocidad. Por lo tanto, el orden de elución es C, seguido por B y finalmente A. Los componentes que son separados por FFF fluyen a través de un detector de absorción UV-visible, un índice de refracción o un detector de fluorescencia localizado al final del canal de flujo. Los detectores utilizados son similares a los empleados en las separaciones por HPLC. Los resultados de la separación son revelados por una gráfica de respuesta del detector contra el tiempo, llamado **fractograma**, el cual es similar a un cromatograma en cromatografía.

34E.2 Métodos de FFF

A partir de la aplicación de distintos tipos de campos o gradientes, se obtienen distintas subtécnicas de FFF.[17] Los métodos que han sido utilizados son **FFF de sedimentación**, **FFF eléctrico**, **FFF térmico** y **FFF de flujo**.

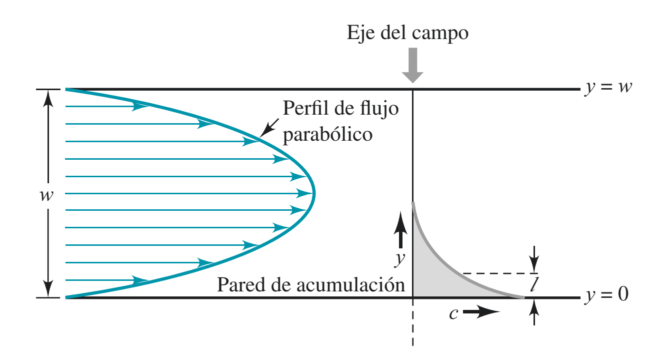


Figura 34.16 Cuando se aplica el campo en FFF, los componentes migran hacia la pared de acumulación en la que existe un perfil de concentración exponencial, como se observa del lado derecho. Los componentes se extienden a una distancia y hacia el interior del canal. El grosor promedio de la capa es l, el cual difiere para cada componente. El principal flujo del canal se enciende y del lado izquierdo se observa el perfil parabólico del disolvente eluido.

[17] Para una discusión acerca de los diversos métodos de FFF, véase J. C. Giddings, *Unified Separation Science*, cap. 9, Nueva York: Wiley, 1991; M. E. Schimpf, K. Caldwell, y J. C. Giddings, eds., *Field-Flow Fractionation Handbook*, Nueva York: Wiley, 2000.

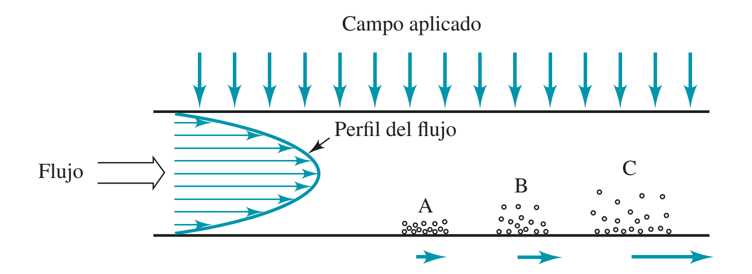


Figura 34.17 Tres componentes, A, B y C, se muestran comprimidos a diferentes grados contra la pared de acumulación en FFF debido a las diferentes interacciones con el campo externo. Cuando comienza el flujo, el componente A experimenta la menor velocidad de disolvente debido a que es el más cercano a la pared. El componente B sobresale hacia el interior del canal, donde experimenta una mayor velocidad de flujo. El componente C, el cual interacciona menos con el campo, experimenta la mayor velocidad de flujo del disolvente y, por lo tanto, es el que es desplazado más rápidamente por el flujo.

FFF de sedimentación

El FFF de sedimentación se ha convertido en la forma más utilizada. En esta técnica, el canal es enrollado y colocado en una canasta de centrífuga, como se ilustra en la **figura 34.18**. Los componentes con la mayor masa y densidad son conducidos a la pared por la fuerza de sedimentación (centrifugación) y eluyen al último. Las especies de menor masa son eluidas primero. Existe siempre una selectividad relativamente alta entre partículas de diferente tamaño en el FFF de sedimentación. En la **figura 34.19** se muestra una separación de perlas de poliestireno de varios diámetros por sedimentación.

Debido a que las fuerzas de centrifugación son relativamente débiles para las moléculas pequeñas, el FFF por sedimentación es más aplicable para las moléculas con masas moleculares mayores que 10^6. Sistemas como polímeros, macromoléculas biológicas, coloides naturales e industriales, emulsiones y partículas subcelulares parecen ser adecuados para la separación mediante FFF de sedimentación.

FFF eléctrico

En el FFF eléctrico se aplica un campo eléctrico perpendicular a la dirección del flujo. La retención y separación ocurren con base en la carga eléctrica. Las especies con la mayor carga son conducidas de manera más eficiente hacia la pared de acumulación. Las especies con menor carga no son tan compactas y sobresalen más hacia la región de mayor flujo. Por lo tanto, las especies de menor carga son eluidas primero y las de mayor carga retenidas mayormente.



Figura 34.18 Aparato de FFF de sedimentación. (Cortesía de Postnova Analytics.)

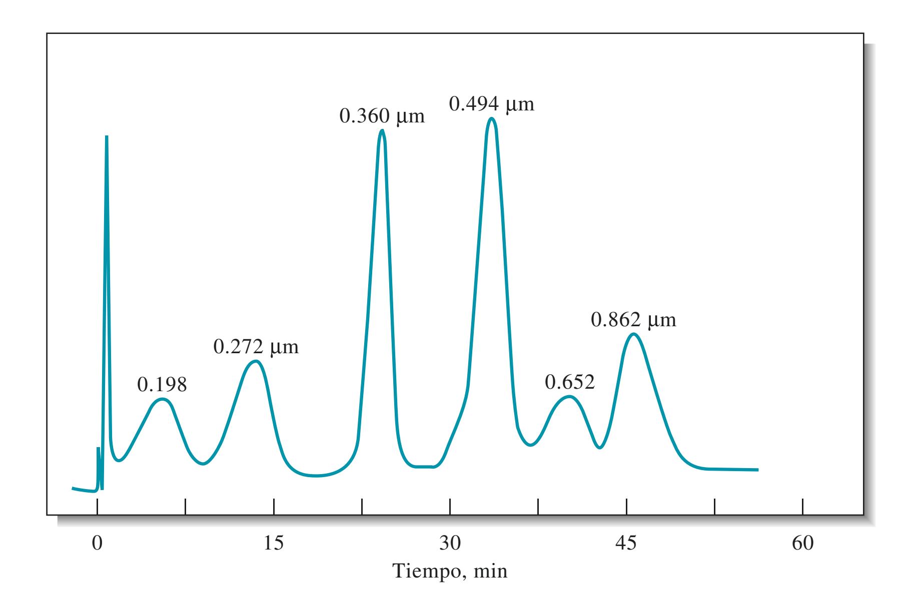


Figura 34.19 Fractograma ilustrando la separación de esferas de poliestireno de varios diámetros mediante FFF de sedimentación. La velocidad de flujo del canal fue de 2 mL/min. (Cortesía de FFFractionation, llc, Salt Lake City, UT.)

Debido a que los campos eléctricos son muy potentes, incluso los iones pequeños debieran ser sujetos de separación por FFF eléctrico. Sin embargo, los efectos de la electrólisis han limitado las aplicaciones de este método a la separación de mezclas de proteínas y otras moléculas de mayor tamaño.

FFF térmico

En el FFF térmico se aplica un campo térmico perpendicular a la dirección del flujo al formar un gradiente de temperatura a través del canal de FFF. La diferencia de temperatura induce la difusión térmica en la cual la velocidad de movimiento está relacionada con el coeficiente de difusión térmica de las especies.

El FFF térmico es particularmente adecuado para la separación de polímeros sintéticos con masas moleculares en el intervalo de 10^3 a 10^7. La técnica tiene ventajas considerables sobre la cromatografía de exclusión molecular para polímeros de alta masa molecular. Por otra parte, los polímeros de bajo peso molecular parecen ser mejor separados mediante métodos de exclusión molecular. Además de los polímeros, se han separado partículas y coloides mediante FFF térmico.[18]

FFF de flujo

Posiblemente la más versátil de todas las subtécnicas de FFF sea el FFF de flujo, en el cual el campo externo es reemplazado por un flujo lento cruzado del líquido transportador.[19] El flujo perpendicular transporta material hacia la pared de acumulación de manera no selectiva. Sin embargo, el grosor de las capas de estado estacionario es diferente para los diversos componentes, porque dependen no solo de la velocidad de transporte sino también de la difusión molecular. Las distribuciones exponenciales de diferentes grosores son formadas como en el FFF normal.

[18] P. M. Shiundu, G. Liu, y J. C. Giddings, *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 2705, DOI: 10.1021/ ac00111a032.
[19] Véase K. Wahlund y L. Nilsson, en *Field-Flow Fractionation in Biopolymer Analysis*, S. K. R. Williams y K. D. Caldwell, eds., Nueva York: Springer-Verlag, 2012.

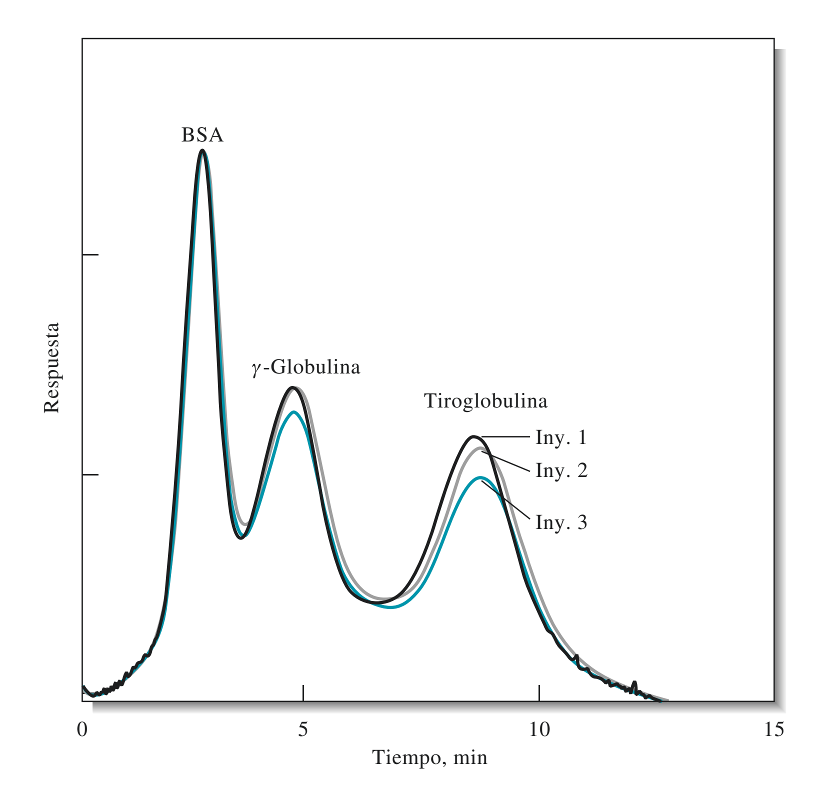


Figura 34.20 Separación de tres proteínas mediante FFF de flujo. Se muestran tres inyecciones independientes. En este experimento, la muestra fue concentrada en la parte superior del canal por medio de un flujo opuesto. (Reimpreso y adaptado con autorización de H. Lee, S. K. R. Williams y J. C. Giddings, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 2495, DOI: 10.1021/ac9710792. Copyright 1998 American Chemical Society.)

El FFF por flujo ha sido aplicado a la separación de proteínas, polímeros sintéticos y una gran variedad de partículas coloidales. La **figura 34.20** ilustra la separación de tres proteínas mediante FFF de flujo. La reproducibilidad es ilustrada por los fractogramas de las tres inyecciones.

34E.3 Ventajas del FFF sobre los métodos cromatográficos

El fraccionamiento campo-flujo tiene varias ventajas evidentes sobre los métodos cromatográficos ordinarios para algunas aplicaciones. Primero, no se requiere de un material empacado o de una fase estacionaria para que ocurra la separación. En algunos sistemas cromatográficos existen interacciones no deseadas entre el material empacado o la fase estacionaria y los componentes de la muestra. Algunos disolventes o materiales muestra se adsorben o reaccionan con la fase estacionaria o con su soporte. Las macromoléculas y las partículas son de las más propensas a este tipo de interacciones adversas.

La geometría y los perfiles de flujo del FFF están bien caracterizados. Igualmente, los efectos de la mayoría de los campos externos pueden ser fácilmente modelados. Como resultado, se pueden realizar predicciones teóricas bastante exactas de la retención y altura de platos en FFF. En comparación, las predicciones cromatográficas aún son inexactas.

Finalmente, el campo externo determina la retención en el FFF. En el FFF eléctrico, de fuerza centrífuga y de flujo, las fuerzas perpendiculares pueden ser modificadas rápidamente y en una forma de tiempo programado. Esta capacidad le otorga al FFF una cierta versatilidad para adaptarse a diferentes tipos de muestra. En forma similar, los métodos pueden ser fácilmente optimizados para la resolución y velocidad de separación.

Aunque el fraccionamiento campo-flujo es una adición bastante reciente al grupo de métodos de separación analíticos, ha mostrado ser altamente complementario a la cromatografía. En este momento, los métodos de FFF son más adecuados para macromoléculas y partículas cuya masa molecular sobrepasa los intervalos de los métodos cromatográficos. Por otra parte, los métodos cromatográficos son superiores para sustancias de menor masa molecular.



Utilice un navegador web para encontrar artículos sobre los métodos de electroforesis capilar con detección de espectrometría de masas. ¿Cuáles son los mayores retos para acoplar una EC a un espectrómetro de masas? ¿Qué tipos de espectrómetros de masas son más utilizados en aplicaciones de EC-EM? ¿Se utilizan los espectrómetros de masas en tándem? ¿Qué modos de EC son los más útiles para EC-EM? ¿Están disponibles comercialmente los sistemas EC-EM? ¿Qué compañías de instrumentos producen sistemas de EC-EM? Describa las principales aplicaciones para las cuales se haya utilizado EC-EM. ¿Qué información única ha sido proporcionada por EC-EM?

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

34.1 Enliste los tipos de sustancias para las cuales sean más adecuados los siguientes métodos de separación:
- **a)* cromatografía de fluidos supercríticos.
- *b)* cromatografía de capa fina.
- **c)* electroforesis capilar de zona.
- *d)* FFF de sedimentación.
- **e)* FFF de flujo.
- *f)* cromatografía micelar electrocinética en capilar.

34.2 Defina:
- **a)* fluido supercrítico.
- *b)* punto crítico.
- **c)* cromatografía de capa fina en dos dimensiones.
- *d)* movilidad electroforética.
- **e)* concentración micelar crítica.
- *f)* FFF eléctrico.

***34.3** ¿Qué propiedades de un fluido supercrítico son importantes en cromatografía?

34.4 Describa el efecto de la presión sobre la cromatografía en fluidos supercríticos.

***34.5** ¿En qué difieren los instrumentos para cromatografía de fluidos supercríticos de aquellos para *a)* HPLC y *b)* CG?

34.6 Enliste algunas de las propiedades benéficas del CO_2 supercrítico como fase móvil para separaciones cromatográficas.

***34.7** ¿Qué importante propiedad de los fluidos supercríticos está relacionada con sus densidades?

34.8 Compare la cromatografía de fluidos supercríticos con otros métodos cromatográficos de columna.

***34.9** Para el dióxido de carbono supercrítico, prediga el efecto que tendrían los siguientes cambios en el tiempo de elución en un experimento de SFC.
- *a)* Aumento de la velocidad de flujo (a temperatura y presión constante).
- *b)* Aumento en la presión (a temperatura y velocidad de flujo constante).
- *c)* Aumento en la temperatura (a presión y velocidad de flujo constante).

34.10 ¿Cuál es el efecto del pH sobre la separación de aminoácidos por electroforesis? ¿Por qué?

***34.11** ¿Qué es el flujo electroosmótico? ¿Por qué ocurre?

34.12 ¿Cómo se puede evitar el flujo electroosmótico? ¿Por qué desearíamos evitarlo?

***34.13** ¿Cuál es el principio de separación para la electroforesis capilar de zona?

34.14 Un determinado catión inorgánico tiene una movilidad electroforética de 5.13×10^{-4} cm^2 s^{-1} V^{-1}. Este mismo ion tiene un coeficiente de difusión de 9.1×10^{-6} cm^2 s^{-1}. Si este ion es separado por electroforesis de zona en capilar con un capilar de 50 cm, ¿cuál es el número de platos, N, a voltajes aplicados de
- *a)* 5 kV?
- *b)* 10 kV?
- *c)* 20 kV?
- *d)* 30 kV

***34.15** El analito catiónico del problema 34.14 fue separado mediante electroforesis de zona en capilar en un capilar de 50 cm a 20 kV. Bajo las condiciones de separación, el flujo electroosmótico fue de 0.65 mm s^{-1} hacia el cátodo. Si el detector fue colocado a 40 cm del extremo de inyección del capilar, ¿cuánto tomó, en minutos, para que el analito catiónico alcanzara el detector después de aplicar el campo?

34.16 ¿Cuál es el principio de la cromatografía capilar electrocinética micelar? ¿En qué difiere de la electroforesis capilar de zona?

***34.17** Describa de las principales ventajas de la cromatografía capilar electrocinética micelar sobre la cromatografía líquida convencional.

34.18 ¿Qué determina el orden de elución en la FFF de sedimentación?

***34.19** Tres proteínas grandes están ionizadas al pH al cual se realiza una separación por FFF eléctrico. Si los iones son designados A^{2+}, B^{+} y C^{3+}, prediga el orden de la elución.

34.20 Enliste las principales ventajas y limitantes del FFF comparado con los métodos cromatográficos.

34.21 **Desafío:** La doxorubicina (DOX) es una antraciclina muy utilizada que ha sido efectiva en los tratamientos de leucemia y cáncer de mama en humanos (A. B.

Anderson, C. M. Ciriaks, K. M. Fuller, y E. A. Ariaga, *Anal. Chem.*, **2003**, *75*, 8, DOI: 10.1021/ac020426r). Desafortunadamente, se han reportado efectos secundarios como toxicidad en el hígado y resistencia a fármacos. En su estudio, Anderson *et al*. utilizaron fluorescencia inducida por láser (LIF) como un modo de detección para electroforesis en capilar (EC) para investigar los metabolitos del DOX en células independientes y en fracciones subcelulares. Los siguientes resultados son similares a los obtenidos por Anderson *et al*. para cuantificar doxorubicina mediante LIF. Las áreas de pico de EC fueron medidas como función de la concentración de dox para generar una curva de calibración.

Concentración de DOX, nM	Área de pico
0.10	0.10
1.00	0.80
5.00	4.52
10.00	8.32
20.00	15.7
30.00	26.2
50.00	41.5

a) Encuentre la ecuación para la curva de calibración y las desviaciones estándar de la pendiente y la ordenada al origen. Encuentre el valor R^2.

b) Reordene la ecuación encontrada en el inciso *a)* para expresar la concentración en términos del área medida.

c) El límite de detección (LOD) para la DOX fue determinado como 3×10^{-11} M. Si el volumen de inyección fue 100 pL, ¿cuál fue el LOD en moles?

d) Dos muestras de concentración de DOX desconocida fueron inyectadas y se obtuvieron áreas de pico de 11.3 y 6.97. ¿Cuáles fueron las concentraciones y sus desviaciones estándar?

e) Bajo ciertas condiciones, el pico de DOX necesitó de 300 s para alcanzar el detector de LIF. ¿Qué tiempo hubiera requerido si el voltaje aplicado fuera del doble? ¿Qué tiempo hubiera requerido si la longitud del capilar fuera del doble al mismo voltaje aplicado?

f) El capilar utilizado en el inciso *e)* bajo condiciones normales tenía un número de platos de 100,000. ¿Cuál sería la *N* si la longitud del capilar fuera del doble al mismo voltaje aplicado? ¿Cuál sería la *N* si el voltaje aplicado fuera del doble con la longitud del capilar original?

g) Para un capilar de 40.6 cm de largo y de 50 μm de diámetro interno, ¿cuál sería la altura del plato para un capilar con N = 100,000?

h) Para el mismo capilar que en el inciso *g)*, ¿cuál es la varianza σ^2 de un pico típico?

Glosario

β-amilosa Componente del almidón que se utiliza como indicador específico para el yodo.

8-Hidroxiquinolína Agente quelante versátil que se utiliza en análisis gravimétrico, en análisis volumétrico como un reactivo protector y en espectroscopia atómica como un agente de extracción; también conocido como *oxina*. Su fórmula es HOC_9H_6N.

A

Absorbancia, *A* Es el logaritmo de la relación entre la energía inicial de un haz de radiación P_0 y su energía tras haber pasado por un medio absorbente, P. $A = \log(P_0/P) = -\log(P/P_0)$.

Absorción Es el proceso en el cual una sustancia es incorporada o asimilada en otra sustancia. Además, es un proceso en el cual un haz de radiación electromagnética es atenuado al pasar a través de un medio.

Absorción atómica Proceso mediante el cual átomos no excitados en un horno, flama o plasma absorben radiación característica de una fuente de radiación y atenúan la potencia o energía radiante de la misma.

Absorción de radiación electromagnética Procesos en los cuales la radiación causa transiciones en átomos y moléculas hacia estados excitados. La energía absorbida se disipa, normalmente como calor, conforme las especies químicas excitadas regresan a su estado basal.

Absorción molecular Absorción de radiación ultravioleta, visible e infrarroja favorecida por transiciones cuánticas inducidas en las moléculas.

Absorción primaria Absorción del haz excitado en la espectroscopia de fluorescencia o de fosforescencia; compare con *absorción secundaria*.

Absorción secundaria Absorción de la radiación emitida en la espectrometría de fluorescencia o de fosforescencia; compare con *absorción primaria*.

Absortividad, *a* Constante de proporcionalidad contenida en la ecuación de la ley de Beer, $A = abc$, donde b es la longitud de la trayectoria de la radiación (normalmente en cm) y c es la concentración de las especies químicas absorbentes (por lo general en mol/L). Por lo tanto, a tiene como unidades longitud^{-1} concentración^{-1}.

Absortividad molar, ε Constante de proporcionalidad en la ley de Beer; $\varepsilon = A/bc$, donde A es la absorbancia, b la longitud de trayectoria en centímetros y c la concentración en moles por litro; característica de la especie química absorbente.

Ácido etilendiaminotetracético Probablemente el agente más versátil para valoraciones de formación de complejos. Forma quelatos con la mayoría de los cationes. Véase EDTA.

Ácidos En la teoría de Brønsted-Lowry, son las especies químicas capaces de donar protones a otras especies químicas capaces de aceptar estos protones.

Ácidos y bases de Brønsted-Lowry Descripción del comportamiento ácido-base, en el cual un ácido se define como un donador de protones y la base como un aceptor de protones. La pérdida de un protón por parte de un ácido resulta en la formación de un aceptor de protones potencial, o *base conjugada* del ácido precursor.

Ácidos y bases débiles Ácidos y bases que se disocian parcialmente en un disolvente particular.

Ácidos y bases fuertes Ácidos y bases que se disocian completamente en un disolvente particular.

Ácidos y bases polifuncionales Especies químicas que contienen más de un grupo funcional ácido o básico.

Actividad, *a* Concentración efectiva de un reactante que participa en un equilibrio químico. La actividad de una especie química esta definida por el producto de la concentracines molares de equilibrio y sus coeficiente de actividad.

Administración de Seguridad Ocupacional y Salud (OSHA) Dependencia federal de Estados Unidos encargada de garantizar la seguridad en los laboratorios y lugares de trabajo.

Adsorción Proceso mediante el cual una sustancia se une físicamente a la superficie de los sólidos.

Adsorción superficial Retención de una especie química normalmente soluble sobre la superficie de un sólido.

Agar Polisacárido que forma un gel conductor con disoluciones de electrolitos; se utiliza en los puentes salinos para proporcionar contacto eléctrico entre disoluciones disímiles sin necesidad de mezclarlas.

Agente enmascaranter Reactivo que se combina con especies químicas de la matriz y que las inactiva, ya que de otra manera interferirían con la determinación del analito.

Agente liberador En la espectroscopia de absorción atómica, es la especie química introducida que se combina con componentes de la muestra que de otra manera interferirían al formar compuestos de baja volatilidad con el analito.

Agente oxidante Sustancia que adquiere electrones en una reacción de oxidación/reducción.

Agente protector En la espectroscopia atómica, es la especie química que forma complejos solubles con el analito, evitando la formación de compuestos de baja volatilidad.

Agente reductor Especie química que suministra electrones en una reacción de oxidación/reducción.

Agentes quelantes Sustancias con varios sitios disponibles para formar enlaces covalentes coordinados con iones metálicos. Ese tipo de enlaces resulta típicamente en la formación de anillos de cinco o seis miembros.

Agua absorbida Agua no esencial retenida en los intersticios de materiales sólidos.

Agua adsorbida Agua no esencial que se mantiene en la superficie de los sólidos.

Agua constitutiva Agua esencial derivada de la composición molecular de las especies químicas.

Agua de cristalización Agua esencial que es una parte integral de la estructura cristalina de un sólido.

Agua esencial Agua en un sólido que hay en una cantidad fija, ya sea entre la estructura molecular (*agua constitutiva*) o entre la estructura cristalina (*agua de cristalización*).

Agua no esencial Agua que es retenida en un sólido o sobre él mediante fuerzas físicas, y no por fuerzas químicas.

Agua ocluida Agua no esencial que ha sido arrastrada en un cristal en crecimiento.

Agua regia Disolución muy oxidante obtenida al mezclar tres volúmenes de ácido clorhídrico concentrado y un volumen de ácido nítrico.

Ajuste a 0% de *T* Paso de calibración que elimina la corriente de oscuridad y otras señales de fondo de la respuesta de un espectrofotómetro.

Ajuste a 100% de *T* Ajuste de un espectrofotómetro para registrar 100% de transmitancia con un blanco de reactivos ubicado en la trayectoria de luz.

Ajuste a cero por ciento de *T* Paso de la calibración que compensa las corrientes de oscuridad en la respuesta de un espectrofotómetro.

Ajuste al cien por ciento de *T* Ajuste de un instrumento de absorción óptica para que registre 100% de *T* con una determinación del blanco adecuada en la trayectoria de luz.

Aleación de Devarda Aleación de cobre, aluminio y zinc empleada para reducir nitratos y nitritos a amoniaco en un medio básico.

Alícuota Volumen de líquido que es una fracción conocida de un volumen mayor.

Almidón soluble β-amilosa, suspensión acuosa que es un indicador específico para el yodo.

Altura de plato, *H* Cantidad que describe la eficiencia de una columna cromatográfica. El término proviene de la altura de un plato, o etapa de destilación, en una columa de destilación tradicional.

Altura equivalente de un plato teórico, *H* (HETP) Medida de la eficiencia de una columna cromatográfica; es igual a la longitud de la columna dividida entre el número de platos teóricos de la columna.

Alúmina Nombre común del óxido de aluminio. Se fragmenta en partículas finas para ser utilizada como fase estacionaria en una cromatografía de adsorción; también se utiliza como soporte para una fase estacionaria líquida en la HPLC.

Amilosa Un componente del almidón, la forma β que es un indicador específico para el yodo.

Aminas Derivados del amoniaco con uno o más grupos orgánicos que sustituyen al hidrógeno.

Aminoácidos Ácidos orgánicos débiles que contienen grupos básicos amino. En los aminoácidos derivados de proteínas, el grupo amino es α al grupo ácido carboxílico.

Amonio-1-pirrolidincarboditiolato (APDC) Agente protector utilizado en la espectroscopia atómica que forma especies químicas volátiles con un analito.

Amortiguador Sinónimo de *regulador* de aire en una balanza analítica.

Amortiguadores de radiación Interferentes potenciales que son añadidos intencionalmente en grandes cantidades a muestras y estándares para reducir sus efectos sobre las mediciones de emisión atómica.

Amperostato Instrumento que mantiene una corriente constante en una celda electroquímica. Se puede utilizar para realizar valoraciones coulombimétricas.

Amplificador operativo Amplificador electrónico análogo versátil para realizar tareas matemáticas y para condicionar señales de salida de instrumentos transductores.

Amplitud de banda efectiva Ancho de banda de un monocromador o de un filtro de interferencia a la cual la transmitancia es 50% de la que se observa a la longitud de onda nominal.

Análisis de redisolución o extracción catódica Método electroquímico en el cual el analito es depositado por oxidación en un electrodo de volumen reducido y posteriormente extraído por reducción.

Análisis de regresión Método estadístico para determinar los parámetros de un modelo. Véase también *método de mínimos cuadrados*.

Análisis de varianza (ANOVA) Colección de procedimientos estadísicos para el análisis de resultados experimentales. El ANOVA de un factor (el caso más sencillo) permite comparar más de dos medias poblacionales.

Análisis electrogravimétrico Una rama del análisis gravimétrico que involucra la medición de la masa de la especie química depositada en un electrodo de una celda electroquímica.

Análisis gravimétrico Conjunto de métodos analíticos en los cuales la cantidad de analito es establecida a lo largo de la medición de la masa de una sustancia pura que contiene el analito.

Análisis semimicro Análisis de muestras cuya masa se encuentra entre 0.01 g y 0.1 g.

Análisis volumétrico Proceso en el cual se introduce de manera sistemática una cantidad de un titulante que es químicamente equivalente a la cantidad de analito en la muestra.

Analito Especie química en una muestra sobre la que se busca información analítica.

Analizador electrotérmico Uno de varios dispositivos que forman un gas atomizado, que contiene un analito en la trayectoria de luz de un instrumento, por medio de calentamiento eléctrico. Se utiliza para mediciones de absorción y fluorescencia atómica.

Ancho de banda Intervalo de longitudes de onda o frecuencias de un pico de absorción o emisión espectral contenidas a la mitad de la altura del pico. El intervalo de longitud de onda que pasa a través de un dispositivo de aislamiento.

Angstrom, Å Unidad de longitud que equivale a 1×10^{-10} metros.

Anhidrona Nombre comercial del perclorato de magnesio, un agente desecante.

Ánodo Electrodo de una celda electroquímica en el cual ocurre la oxidación.

Aparato de Schöniger Dispositivo utilizado para llevar a cabo la combustión de muestras en un ambiente rico en oxígeno.

Aproximación del estado estacionario Supuesto que asume que la concentración de un intermediario en una reacción de pasos múltiples permanece esencialmente constante en el tiempo.

Aproximaciones sucesivas Procedimiento para resolver ecuaciones de orden superior a través del uso de estimaciones intermedias de la cantidad problema.

Área de superfice específica Proporción entre el área de superficie de un sólido y su masa.

Área del pico, altura del pico Propiedades de las señales con forma de pico que pueden utilizarse para el análisis cuantitativo; utilizada en cromatografía, absorción atómica electrotérmica y otras técnicas.

Arrastre Tendencia de algunos precipitados a dispersarse sobre una superficie húmeda.

Arreglo de fotodiodos Arreglo lineal o en dos dimensiones de fotodiodos que pueden detectar multiples longitudes de onda de manera simultánea. Véase *detector de arreglo de diodos*.

Asa o bucle de muestreo Pequeña pieza de tubería utilizada en la cromatografía que tiene o se conecta a una válvula que inyecta pequeñas cantidades de la muestra.

Asbesto Material fibroso del cual algunas variedades son carcinógenos. Se utilizaba como medio filtrante en los crisoles de Gooch, pero actualmente es sujeto de una regulación muy estricta.

Aseguramiento de la calidad Protocolo diseñado para demostrar que un producto o servicio cumple con los criterios establecidos para un rendimiento satisfactorio.

Aspiración Proceso mediante el cual una muestra en disolución es aspirado por succión en una espectroscopia atómica.

Aspirador Dispositivo que puede unirse a un grifo del laboratorio y que produce vacío para filtrar las disoluciones. El agua del grifo pasa por un canal estrecho donde la presión se reduce por el efecto de Venturi. Una manguera se conecta al canal estrecho del dispositivo donde se produce el vacío.

Atenuación En espectroscopia de absorción, disminución en la potencia de un haz de energía radiante. De manera más general, una disminución en una cantidad o señal medida.

Atenuador Dispositivo para disminuir la potencia radiante en el haz de un instrumento óptico.

Atomización Proceso mediante el cual se produce un gas atómico tras la aplicación de energía a una muestra.

Atomizador Dispositivo que produce vapor atómico; por ejemplo, un horno, flama o plasma.

Autoabsorción Proceso en el cual las moléculas de un analito absorben radiación emitida por otras moléculas del analito.

Autocatálisis Condición en la que el producto de una reacción cataliza esa misma reacción.

Autoprotólisis Proceso en el que una molécula de solvente transfiere un protón (H^+) a otra molécula de solvente, produciendo un ión protonado y uno desprotonado.

B

Balanza analítica Instrumento que se utiliza para determinar con precisión la masa de un objeto.

Balanza analítica de laboratorio Sinónimo de *balanza analítica auxiliar*.

Balanza analítica de triple haz Balanza antigua y tosca, de la época de las primeras balanzas analíticas electrónicas de laboratorio, que se utiliza para pesar cantidades aproximadas.

Balanza analítica de un platillo Balanza analítica de brazo desigual con el platillo y que tiene las pesas en un lado y el fulcro y el regulador de aire en el otro; la operación de pesar involucra la remoción del peso estándar hasta igualar la masa del objeto en el platillo.

Balanza auxiliar Término genérico para una balanza que es menos sensible y más resistente que una balanza analítica; sinónimo de *balanza de laboratorio.*

Balanza electrónica Balanza analítica en la que un campo electromagnético sostiene al platillo y a su contenido. La corriente necesaria para restaurar el platillo cargado en su posición original es proporcional a la masa sobre el platillo.

Balanza microanalítica Balanza analítica con capacidad de 1 a 3 g y una precisión de 0.0001 mg.

Balanza semimicroanalítica Balanza analítica con una capacidad de alrededor de 30 g y una precisión de 0.01 mg.

Banda Idealmente, es la distribución de forma gaussiana de 1) longitudes de onda adyacentes encontradas en la espectroscopia o 2) la cantidad de un compuesto a medida que sale después de pasar por una columna cromatográfica o una electroforética.

Banda cromatográfica Distribución (idealmente gaussiana) de la concentración de especies químicas eluidas alrededeedor de un valor central. El resultado de variaciones en el tiempo de las especies químicas de un analito se debe a la fase móvil.

Banda sesgada hacia el frente Describe un pico cromatográfico no ideal en el cual las porciones tempranas tienden a ensancharse. Compare con *banda sesgada hacia la cola*.

Bandas de fluorescencia Grupos de líneas de fluorescencia que se originan del mismo estado electrónico excitado.

Barra Parte móvil principal de una balanza analítica mecánica.

Bases Especies químicas capaces de aceptar protones de un donador (ácidos).

Bolómetro Detector de radiación infrarroja basado sobre cambios en la resistencia causados por variaciones de la temperatura.

Borde afilado Contacto prácticamente libre de fricción entre los componentes móviles de una balanza analítica mecánica.

Botella de pesado Un contenedor ligero para el almacenamiento y pesado de muestras analíticas.

Burbujeo Remoción de un gas disuelto no deseado al purgar/desplazar con un gas inerte.

Bureta Tubo graduado que se utiliza para dispensar volúmenes conocidos de manera exacta.

C

Caída de IR Disminución o caída del potencial a través de una celda debido a la resistencia al movimiento de carga; también conocido como *caída de potencial óhmico*.

Caída de potential óhmico Sinónimo de *caída de IR*.

Calcinación Proceso mediante el cual un material orgánico es quemado. Véase también *calcinación seca* y *calcinación húmeda*.

Calcinación húmeda Empleo de reactivos líquidos oxidantes fuertes para descomponer la materia orgánica en una muestra.

Calcinación seca Eliminación de la materia orgánica de una muestra por calentamiento directo del aire.

Calibración La determinación empírica de la relaciòn entre una cantidad medida y una referencia conocida o un valor estándar. Se utiliza para establecer una señal analítica contra relaciones de concentración en una curva de calibración o de trabajo.

Calomelano Compuesto de fórmula Hg_2Cl_2.

Capa contraiónica Capa de una disolución que rodea a una partícula coloidal en la cual hay una cantidad suficiente de iones para balancear la carga en la superficie de la partícula. Además, en la electrólisis, una capa de iones electroactiva de carga opuesta a la carga de un electrodo. Una segunda capa de iones de carga opuesta a la primera capa y con la misma carga que el electrodo se llama capa contraiónica.

Capa de adsorción primaria Capa con carga de iones sobre la superficie de un sólido; es el resultado de la atracción que ejerce la red de iones sobre los iones de carga opuesta en la disolución.

Capa de agotamiento Región aislante o no conductora en un semiconductor.

Capa de difusión de Nernst, δ Capa delgada de una disolución inactiva en la superficie de un electrodo en el cual el transporte de masas es controlado únicamente por difusión. Más allá de la capa la concentración de especies químicas electroactivas se mantiene constante por convección.

Capa eléctrica doble Se refiere a la carga eléctrica sobre la superficie de una partícula coloidal y a la capa contraiónica que balancea esta carga. Además, son las dos capas adyacentes con carga eléctrica en la superficie de un electrodo de trabajo utilizado en voltamperometría.

Capacidad amortiguadora Número de moles de un ácido fuerte (o de una base fuerte)necesario para cambiar en una unidad el pH de 1.00 L de disolución amortiguadora.

Cátodo En una celda electroquímica, es el electrodo donde se realiza la reducción.

Celda 1) En la electroquímica, es un arreglo de dos electrodos inmersos en disoluciones que se encuentran en contacto eléctrico; los electrodos están conectados de forma externa por un conductor metálico. 2) En la espectroscopia, es el contenedor que mantiene la muestra en la trayectoria de luz de un instrumento óptico. 3) En una balanza analítica electrónica, es un sistema de fuerzas que aseguran el alineamiento del platillo. 4) En una hoja de cálculo, es la intersección de una fila y una columna donde se colocan los datos o fórmulas.

Celda electrolítica Celda electroquímica que requiere una fuente externa de energía para conducir la reacción en la celda. Compare con *celda galvánica*.

Celda electroquímica Arreglo que consiste en dos electrodos, cada uno en contacto con una disolución de electrolitos. Típicamente, las dos disoluciones de electrolitos están en contacto eléctrico a través de un *puente salino.* Un metal conductor conecta ambos electrodos.

Celda fotoconductora Detector de radiación electromagnética cuya conductividad eléctrica aumenta con la intensidad de la radiación que incide sobre él.

Celda galvánica Celda electroquímica que proporciona energía durante su operación. Sinónimo de *celda voltaica*.

Celda irreversible Celda electroquímica en la cual una reacción química como una celda galvánica es diferente de aquella que ocurre cuando la corriente es invertida.

Celda reversible Celda electroquímica en la cual la transferencia de electrones es rápida en ambas direcciones.

Celda voltaica Sinónimo de *celda galvánica*.

Celdas sin unión líquida Celdas electrquímicas en las cuales el ánodo y el cátodo están inmersos en un mismo elecrolito.

CG/EM Técnica en la cual se utiliza un espectrómetro de masas como detector para una cromatografía de gases.

Chemical Abstracts La mayor fuente impresa de información a nivel mundial sobre química. Ha sido sustituida por *Scifinder Scholar*®, una base de datos en línea con un amplio conjunto de herramientas para buscar información sobre química.

Cromatógrafo Instrumento para realizar separaciones cromatográficas.

Circuito de control Aparato electroquímico de tres electrodos que mantiene un potencial constante entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Véase *potenciostato*.

Circuito de electrólisis En un arreglo de tres electrodos, una fuente de CD y un divisor de voltaje permiten la regulación del potencial entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

Coagulación Proceso en el cual partículas con dimensiones coloidales son encauzadas para formar agregados de tamaño superior.

Coeficiente de actividad media, $\gamma_{\pm}$ Medida experimental del coeficiente de actividad para un compuesto iónico. No es posible resolver el coeficiente de actividad media en valores para los iones individuales.

Coeficiente de actividad, γ_X Cantidad carente de unidades, cuyo valor numérico depende de la fuerza iónica de una disolución. Es la constante de proporcionalidad entre actividad y concentración.

Coeficiente de difusión (polarográfico, D, cromatográfico, D_m) Medida de la movilidad de una especie química, generalmente en unidades de cm^2/s.

Coeficiente de difusión longitudinal, B Medición de la tendencia de una especie química del analito para migrar desde regiones de alta concentración hacia regiones de baja concentración; contribuye al ensanchamiento de banda en la cromatografía.

Coeficiente de partición Constante de equilibrio para la distribución de un soluto entre dos fases líquidas no miscibles. Véase *constante de distribución*.

Coeficiente de selectividad, $k_{A,B}$ El coeficiente de selectividad para un electrodo de ion específico es una medida de la respuesta relativa del electrodo hacia los iones A y B.

Coeficiente de transferencia de masa en fase móvil, $C_M u$ Cantidad que afecta el ensanchamiento de banda y, por lo tanto, la altura de plato; es no lineal en la velocidad del disolvente u y es influido por el coeficiente de difusión del analito, tamaño de partícula de la fase estacionaria y diámetro del interior de la columna.

Coeficiente de variación (CV) Desviación estándar relativa expresada como un porcentaje.

Coeficientes de transferencia de masa, C_S, C_M Términos que consideran la transferencia de masa en las fases móvil y estacionaria de una cromatografía; el efecto de la transferencia de masa contribuye al *ensanchamiento de banda.*

Colorímetro Instrumento óptico relativamente sencillo que utiliza filtros de color para medir la transmitancia o absorbancia de radiación electromagnética en la región visible del espectro.

Colorímetro fotoeléctrico Fotómetro que responde a la radiación visible.

Columna de capilaridad Columna cromatográfica de diámetro reducido para la CG o para la HPLC, fabricada de metal, vidrio o sílice fundido. Para la CG, la fase estacionaria es una cubierta delgada de líquido en la pared interior del tubo; para la HPLC, las columnas de capilaridad están frecuentemente empacadas.

Columna de supresión de eluyente En la cromatografía iónica, una columna que se encuentra hacia abajo de la columna analítica donde los eluyentes son convertidos a especies químicas no conductoras, mientras que los iones analitos permanecen sin modificación.

Columna de tubo abierto de capa porosa (CTACP) Columna de capilaridad utilizada para la cromatografía gas-sólido en la cual una capa delgada de la fase estacionaria es adsorbida en las paredes de la columna.

Columna guardia Columna localizada antes de una columna de HPLC. La composición del contenido de la columna es seleccionado para extender el tiempo de uso de la columna analítica al remover partículas de materia y contaminantes y al saturar el eluyente con la fase estacionaria.

Columna megaboro Columna tubular abierta que es capaz de acomodar muestras que son similares a aquellas análogas a una columna empacada ordinaria.

Columna tubular abierta Columna capilar de vidrio o de sílice fundidos que se utiliza en la cromatografía de gases; las paredes del tubo están cubiertas con una delgada capa de la fase estacionaria.

Columna tubular abierta con soporte recubierto (CTASR) Columnas de cromatografía de gases capilar en cuyo interior las paredes están recubiertas con un soporte sólido.

Columna tubular abierta de pared recubierta (CTAPR) Columna capilar cubierta con una capa delgada de fase estacionaria.

Columna tubular abierta de sílice fundida (TASF) Columna de paredes recubiertas utilizada en la cromatografía de gases y que ha sido fabricada de sílice puro.

Columnas empacadas Columnas cromatográficas empacadas con materiales porosos que proporcionan una gran superficie para la interacción con analitos en la fase móvil.

Complejo enzima-sustrato (ES) Es el complejo intermedio que se forma en el proceso

$$\text{Enzima (E)} + \text{sustrato (S)} \rightleftharpoons \text{ES} \rightarrow \text{producto (P)} + \text{E}$$

Complejos de tranferencia de carga Complejos formados por un grupo donador y un grupo aceptor de electrones. La absorción de la radiación por parte de estos complejos involucra la transferencia de electrones del donador al aceptor.

Componente mayor Componente cuya concentración se encuentra entre 1 y 100%.

Componente menor Componente cuya concentración es de entre 0.01% (100 ppm) y 1%.

Componente traza Componente cuya concentración es de entre 1 ppb y 100 ppm.

Componente ultratraza Aquel cuya concentración es menor que 1 ppb.

Compuestos de coordinación Especies químicas formadas entre iones metálicos y grupos donadores de pares de electrones. El producto puede ser aniónico, neutro o catiónico con respecto al volumen para una valoración potenciométrica; la función experimenta un cambio de signo en el punto de inflexión de la curva de valoración convencional.

Concentración molar analítica, c_X Número de moles de soluto, X, que se ha disuelto en un disolvente para preparar un litro de disolución. También es numéricamente igual al número de milimoles de disoluto por mililitro de disolución. Compare con *concentración molar de equilibrio*.

Concentración molar de equilibrio Concentración de especies químicas de soluto (en mol/L o mmol/mL).

Concentración molar de una especie química Concentración de equilibrio de una especie química expresada en moles por litro y simbolizada por corchetes ([ ]); sinónimo de *concentración molar de equilibrio*.

Concentración molar en peso, Pm Concentración molar de un titulante expresado como milimoles por gramo.

Concentración molar, M Número de moles de una especie química contenidos en un litro de disolución o el número de milimoles contenidos en un militro.

Conducción de la electricidad Movimiento de carga por iones en disoluciones, por reacciones electroquímicas en la superficie de los electrodos o por el movimiento de los electrones en los metales.

Constante de acidez o disociación de un ácido, K_a Constante de equilibrio químico para la reacción de disociación de un ácido débil.

Constante de basicidad o disociación de bases, K_b Constante de equilibrio químico para la reacción de una base débil en agua.

Constante de distribución Constante de equilibrio químico para la distribución de un analito entre dos disolventes no miscibles. Es aproximadamente igual a la relación de las concentraciones molares de equilibrio de los dos disolventes.

Constante de equilibrio químico en las concentraciones, K' Constante de equilibrio químico basada en las concentraciones molares de equilibrio. Los valores numéricos de K' dependen de la fuerza iónica del medio.

Constante de equilibrio termodinámica, K Constante de equilibrio expresada en términos de las actividades de todos los reactivos y productos.

Constante de Michaelis Colección de constantes en la ecuación de velocidad para la cinética enzimática; una medida de la disociación del complejo enzima/sustrato.

Constante de velocidad, k Constante de proporcionalidad en una expresión de velocidad.

Constante del producto de solubilidad, K_{ps} Constante numérica que describe el equilibrio químico entre una disolución saturada de una sal iónica poco soluble y la sal sólida que debe estar presente.

Contraelectrodo Electrodo que junto con el electrodo de trabajo forma el circuito de electrólisis en un celda de tres electrodos.

Control estadístico Condición en la cual el rendimiento de un producto o servicio es evaluado entre los límites establecidos para el aseguramiento de la calidad; definido por los límites inferior y superior de control.

Convección Transporte de una especie química en un medio líquido o gaseoso por agitación mecánica o por gradientes de temperatura.

Convenio de cifras significativas Sistema para comunicar al lector información relacionada con la confiabilidad de los datos numéricos en ausencia de algún dato estadístico; en general, todos los dígitos que se conocen con certeza, más el primer dígito incierto, son considerados significativos.

Convención de Estocolmo Conjunto de convenciones relacionadas con las celdas electroquímicas y sus potenciales; también conocido como *Convenio de la IUPAC*.

Convenio de la IUPAC Conjunto de definiciones (la IUPAC es mucho más extensa), incluidas aquellas relacionadas con celdas electroquímicas y sus potenciales; también conocido como *Convenio de Estocolmo*.

Convertidor de corriente a voltaje Dispositivo que convierte una corriente eléctrica en un voltaje que es proporcional a dicha corriente.

Coprecipitación Proceso en el cual se separa de la disolución una o más especies químicas solubles dentro de un sólido o en la superficie de un sólido conforme se precipita.

Corriente de carga Corriente no faradaica, positiva o negativa, que resulta de un exceso o deficiencia de electrones en una gota de mercurio al momento de la separación.

Corriente de difusión, i_d Corriente límite en la voltametría bajo la cual la difusión es la forma predominante de transferencia de masas.

Corriente faradaica Corriente eléctrica producida por proceso de óxidación/reducción en una celda electroquímica.

Corriente limitante, i_l Meseta de una corriente alcanzada en voltametría cuando la reacción en el electrodo es limitada por la velocidad de transferencia de masa.

Corriente promedio Corriente polarográfica determinada al dividir la carga total acumulada por una gota de mercurio entre su vida útil.

Corriente residual Corrientes no faradaicas que son consecuencia de las impurezas y cargas de la capa eléctrica doble.

Corriente, i Cantidad de carga eléctrica que pasa a través de un circuito eléctrico por unidad de tiempo. Las unidades de corriente son los amperios, A.

Corrientes de oscuridad Corrientes pequeñas que ocurren aun cuando ninguna radiación alcanza el transductor fotométrico.

Crecimiento de una partícula Etapa en la precipitación de sólidos.

Crisol de Gooch Crisol de filtrado hecho de porcelana. La filtración se consigue por la presencia de una fibra de vidrio o una capa de fibra de asbesto.

Crisol de vidrio sinterizado Crisol de filtración con un fondo de vidrio poroso.

Crisol de vidrio sinterizado Sinónimo de *crisol de vidrio fritado*.

Cromatografía Término que se utiliza para agrupar los métodos de separación que se fundamentan en la interacción de especies químicas con una fase estacionaria mientras son transportados por una fase móvil.

Cromatografía basada en un supresor Técnica cromatográfica que involucra una columna o membrana localizada entre la columna analítica y el detector de conductividad; su propósito es convertir los iones del disolvente eluyente a especies químicas no conductoras mientras pasan los iones de la muestra.

Cromatografía de adsorción de alta resolución Sinónimo de *cromatografía líquido-sólido*. Véase también *cromatografía de adsorción*.

Cromatografía de adsorción Técnica de separación en la que un soluto se equilibra entre el eluyente y la superficie de un sólido adsorbido finamente dividido.

Cromatografía de elución Término que describe los procesos en los cuales los analitos son separados uno de otro en una columna debido a las diferencias en su tiempo de retención dentro de la columna.

Cromatografía de exclusión molecular Cromatografía en la cual el interior de la columna está formado por pequeñas partículas de un sólido y que tiene un tamaño de poro uniforme; la separación se basa sobre el tamaño de las moléculas del analito.

Cromatografía de exclusión molecular de alta resolución Véase *cromatografía de exclusión molecular*.

Cromatografía de fase inversa Un tipo de cromatografía de partición líquido-líquido que utiliza una fase estacionaria no polar y una fase móvil polar; compare con *cromatografía de fase normal*.

Cromatografía de fase líquida unida Cromatografía de partición que utiliza una fase estacionaria que está químicamente unida a la columna empacada.

Cromatografía de fase normal Variante de cromatografía de partición que involucra una fase estacionaria polar y una fase móvil no polar; compare con *cromatografía de fase inversa*.

Cromatografía de filtración en gel Cromatografía de exclusión molecular que utiliza una columna hidrofílica. Se utiliza para separar especies químicas polares.

Cromatografía de fluidos supercríticos Cromatografía en la cual la fase móvil es un fluido supercrítico.

Cromatografía de gases (CG) Método de separación que utiliza una fase móvil gaseosa y una fase estacionaria líquida o sólida.

Cromatografía de intercambio iónico de alta resolución Véase *cromatografía iónica*.

Cromatografía de partición Tipo de cromatografía basada sobre la distribución de solutos entre una fase móvil líquida y una fase estacionaria líquida retenida sobre la superficie de un sólido.

Cromatografía de permeación en gel Cromatografía de exclusión molecular que utiliza una columna hidrofóbica. Se utiliza para separar especies químicas no polares.

Cromatografía en columna Método cromatográfico en el cual la fase estacionaria se mantiene entre la superficie de un tubo estrecho o sobre él y la fase móvil es forzada a través del tubo donde se lleva a cabo la separación del compuesto. Compare con *cromatografía plana*.

Cromatografía iónica Técnica de HPLC fundamentada sobre la partición de especies químicas iónicas entre una fase móvil líquida y un polímero sólido que hace la función de intercambiador iónico; también llamada *cromatografía de intercambio iónico*.

Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) Cromatografía de columna en la cual la fase móvil es un líquido forzado a pasar a través de una fase estacionaria mediante presión.

Cromatografía líquido-líquido Cromatografía en la cual las fases móvil y estacionaria son líquidos.

Cromatografía líquido-sólido Cromatografía en la cual la fase móvil es un líquido y la fase estacionaria es un sólido polar; sinónimo de *cromatografía de adsorción*.

Cromatografía planar Término que se utiliza para describir a los métodos cromatográficos que utilizan una fase estacionaria plana; la fase móvil migra por gravedad o por capilaridad a través de la superficie.

Cromatograma Gráfica donde se representa la señal de un analito proporcional a la concentración, o masa, en función del tiempo o volumen de elución.

Cuanto Cantidad microscópica de energía que solo puede tener valores discretos. Los cuantos son absorbidos y emitidos por átomos con energías que corresponden a las diferencias de energía de los orbitales atómicos. Los cuantos absorbidos y los emitidos se conocen como fotones, los cuales tienen frecuencias determinadas por la ecuación de Planck, $E = h\nu$.

Cubeta o celda Contenedor que mantiene un analito en la trayectoria de luz en la espectroscopia de absorción.

Coulombímetro Dispositivo que mide la cantidad de carga consumida durante un proceso electroquímico. Los coulombímetros electrónicos evalúan la integral de la curva corriente/tiempo. Los coulombímetros químicos funcionan al medir la cantidad de un reactante consumido o de un producto formado en la reacción dentro de una celda auxiliar.

Coulombio, C Cantidad de carga proporcionada por una corriente constante de un amperio en un segundo.

Cuña óptica Dispositivo utilizado en la espectroscopia óptica cuya transmisión disminuye de forma lineal a lo largo de su longitud.

Curva con segmento lineal Curva de valoración en la cual el punto final se obtiene al extrapolar las regiones lineales previas y posteriores al punto de equivalencia; es útil para las reacciones que no favorecen fuertemente la formación de productos.

Curva normal de error Representación gráfica de una distribución gaussiana de la frecuencia de los resultados de los errores aleatorios en una medición.

Curva sigmoidea Curva en forma de "S"; típica de una gráfica de la función p de un analito contra el volumen de reactivo en volumetría.

D

Dalton Unidad de masa. Un dalton es igual a una unidad de masa atómica unificada.

Decantación Transferencia de un líquido sobrenadante y aguas de lavado de un contenedor hacia un filtro sin perturbar al sólido precipitado en el contenedor.

Decrepitación Ruptura o fragmentación de un sólido cristalino conforme es calentado. Es causada por la vaporización de agua ocluida.

Dehidrita Nombre comercial del perclorato de magnesio, un agente desecante.

Densidad Proporción de la masa de un objeto por unidad de volumen; normalmente se mide en unidades de g/cm^3 para líquidos y g/L para gases. Las unidades del SI son kg/m^3.

Densidad de corriente Corriente por unidad de área de un electrodo en A/m^2.

Depolarizador catódico Sustancia que es reducida con mayor facilidad que el ion hidrógeno. Se utiliza para evitar la evolución del hidrógeno durante la electrólisis.

Derivada de la curva de valoración Gráfica que representa el cambio de una cantidad medida por unidad de volumen con respecto al volumen del titulante añadido. La derivada de la curva de valoración presenta un valor máximo que corresponde a un punto de inflexión en una curva convencional de valoración. Véase también *segunda derivada de la curva*.

Descolar Condición no ideal en un pico cromatográfico en el cual las porciones últimas o colas se sacan; compare con *frente*.

Desecador Contenedor que proporciona una atmósfera seca para el enfriamiento y almacenamiento de muestras, crisoles y precipitados.

Desecante Agente que deshidrata al absorber agua (y otras sustancias).

Deshidratación Pérdida de agua por parte de un sólido.

Desplazamientos de Stokes Diferencias en la longitud de onda incidente y la emitida o dispersada.

Desviación Diferencia entre una medida individual y la media (o mediana) de un conjunto de datos.

Desviación estándar, σ o s Medida del grado de similitud de las réplicas de los datos que se agrupan alrededor de la media; en una ditribución normal, se espera que 67% de los datos se encuentren dentro de una desviación estándar de la media.

Desviación estándar absoluta Medida de precisión estimada basada sobre las desviaciones entre los miembros individuales de un conjunto y la media del mismo conjunto (véase la ecuación 6.4).

Desviación estándar de la muestra, s Estimación de la precisión basada en las desviaciones de datos individuales con respecto a la media, $\bar{x}$, de una muestra de datos; también se conoce como *desviación estándar*.

Desviación estándar de una regresión, s_r Error estándar de las desviaciones de una línea recta de mínimos cuadrados. Sinónimo de *error estándar de la estimación*.

Desviación estándar global, s_o Raíz cuadrada de la suma de la varianza de un proceso de medición y la varianza de los pasos de muestreo.

Desviación estándar poblacional, s Medida de precisión basada en una población de datos.

Desviación estándar relativa (DER) Desviación estándar dividida entre el valor medio de un conjunto de datos; cuando se expresa como porcentaje, la desviación estándar relativa es conocida también como *coeficiente de variación*.

Desviaciones instrumentales de la ley de Beer Desviaciones de la linealidad entre absorbancia y concentración que pueden atribuirse al instrumento de medición.

Desviaciones químicas de la ley de Beer Desviaciones de la ley de Beer que resultan de la asociación o disociación de las especies químicas absorbentes o de la reacción con el disolvente, dando lugar a productos que absorben de manera distinta del analito. En espectroscopia atómica, son las interacciones químicas del analito con interferentes las que afectan las propiedades de absorción del analito.

Detector Dispositivo que responde a alguna característica del sistema bajo observación y que convierte dicha respuesta en una señal cuantificable.

Detector conductimétrico Detector de especies químicas con carga eléctrica que se utiliza frecuentemente en la cromatografía iónica.

Detector de arreglo de diodos Chip de silicio que generalmente contiene de 64 a 4096 fotodiodos acomodados de forma lineal. El dispositivo es capaz de recolectar de manera simultánea datos de regiones enteras del espectro.

Detector de calor Dispositivo sensible a cambios de la temperatura de su entorno; se utiliza para monitorear la radiación infrarroja.

Detector de conductividad térmica Detector utilizado en la cromatografía de gases que depende de la medición de la conductividad térmica del eluyente de la columna.

Detector de fotoionización Detector cromatográfico que utiliza radiación ultavioleta intensa para analizar especies químicas de analito; las corrientes resultantes, las cuales son amplificadas y registradas, son proporcionales a la concentración del analito.

Detector de fotones Término genérico para los transductores que convierten una señal óptica en una señal eléctrica.

Detector de ionización de flama (DIF) Detector para la cromatografía de gases basado sobre la colección de iones producidos durante la pirólisis de analitos orgánicos en una flama.

Detector neumático Transductor que convierte los cambios en la energía radiante a cambios en la presión que un gas ejerce sobre un diafragma flexible. Los cambios en el volumen del diafragma producen un cambio en la señal de salida del transductor.

Detector piroeléctrico Detector térmico basado en el potencial dependiente de la temperatura que se desarrolla entre electrodos separados por un material piroeléctrico. Un material piroeléctrico es aquel que se polariza y que produce una diferencia de potencial a lo largo de su superficie cuando la temperatura es modificada.

Detector sensible a masas, cromatografía Detector que responde a la masa del analito. Un ejemplo es el *detector de ionización de flama*.

Detector térmico Detector infrarrojo que produce calor como resultado de la absorción de radiación y la convierte a una señal mecánica o eléctrica.

Detector termoiónico (DTI) Detector utilizado para cromatografía de gases, similar al detector de ionización de flama; es particularmente sensible para analitos que contienen nitrógeno o fósforo.

Detector ultravioleta/visible, HPLC Detector utilizado en la cromatografía líquida de alta resolución que utiliza la absorción de radiación ultravioleta/visible para monitorear especies químicas eluidas conforme salen de la columna cromatográfica.

Detención de la barra Mecanismo que levanta la barra de la superficie que lo sostiene cuando una balanza analítica no está en uso o cuando la carga ha sido modificada.

Determinación del blanco Proceso mediante el cual se llevan a cabo todos los pasos de un análisis en ausencia de la muestra. Se utiliza para detectar y compensar los errores sistemáticos durante el análisis.

Difeniltiocarbazida Agente quelante también conocido como *ditizona*. Los aductos que forma con los cationes son poco solubles en agua, pero son fáciles de extraer con disolventes orgánicos.

Difusión de Eddy Difusión de solutos que contribuye al ensanchamiento de las bandas cromatográficas; es resultado de las diferencias en las trayectorias que siguen los solutos al atravesar la columna.

Difusión Migración de especies químicas desde una región de alta concentración hacia una región más diluida (o de menor concentración).

Digestión Práctica de mantener una mezcla sin agitación de un precipitado recién formado y conservar la disolución de la cual este se derivó a temperaturas ligeramente menores que la de ebullición. Permite aumentar la pureza y tamaño de partícula.

Dimetilglioxima Agente precipitante específico para el niquel(II). Su fórmula es $CH_3(C{=}NOH)_2CH_3$.

Dínodo Electrodo intermedio en un tubo fotomultiplicador.

Diodo de unión *pn* Dispositivo semiconductor que contiene una unión entre una región abundante en electrones y otra deficiente de ellos; permite que la corriente viaje en una única dirección.

Disociación Separación de moléculas de una sustancia, generalmente en dos entidades más simples.

Disolución amortiguadora de ajuste de la fuerza iónica total Disolución utilizada para proporcionar una fuerza iónica extensa y constante para evitar el efecto de los electrolitos en los análisis potenciométricos directos.

Disolución estándar Disolución en la cual se conoce la concentración de un soluto con alta confiabilidad.

Disoluciones amortiguadoras Disoluciones que resisten los cambios en el pH como resultado de la dilución o adición de pequeñas cantidades de ácidos o de bases.

Disolventes diferenciadores Disolventes en los cuales se amplifican las diferencias en la fuerza de solutos ácidos o básicos. Compare con *disolventes niveladores*.

Disolventes niveladores Disolventes en los cuales la fuerza de solutos ácidos o básicos tiende a ser la misma; compare con *disolventes diferenciadores*.

Dispersión angular, $dr/d\lambda$ Medida del cambio en los ángulos de reflexión o de refracción de la radiación al incidir sobre un prisma o rejilla como función de la longitud de onda.

Dispersión, w, de los datos Estimación de la precisión; sinónimo de *intervalo*.

Dispositivo de carga acoplada (DCA) Detector de estado sólido de dos dimensiones utilizado en métodos de espectroscopia y de imagen.

Dispositivo de inyección de carga (DIC) Fotodetector de estado sólido utilizado en espectroscopia.

Distribución gaussiana Distribución teórica en forma de campana de los resultados obtenidos de mediciones réplica que son afectadas por errores aleatorios.

Ditizona Nombre común de la *difeniltiocarbazida.*

Divisor de haz Dispositivo que separa el haz producido por la fuente de radiación en dos haces.

Divisor de voltaje Red o reja resistiva que proporciona una fracción del voltaje de entrada en la salida del instrumento.

Divisor, o fragmentador, de la muestra Dispositivo que permite la introducción de porciones pequeñas y reproducibles de muestra en una columna cromatográfica. En la cromatrografía capilar de gases, una fracción reproducible de la muestra inyectada en la columna, mientras que la porción restante es enviada al desecho.

Dopaje Introducción intencional de elementos traza de los grupos III o V para aumentar las propiedades de semiconductor de un cristal de silicio o de germanio.

Drierita® Nombre comercial de un agente desecante.

E

Ebullición violenta Ebullición repentina y frecuentemente violenta de un líquido que es consecuencia del sobrecalentamiento local.

Ecuación de balance de carga Expresión que relaciona las concentraciones de aniones y cationes; se basa sobre la neutralidad de carga de cualquier disolución.

Ecuación de balance de masas Expresión que relaciona las concentraciones molares de equilibrio de varias especies químicas en una disolución una con otra y con la concentración analítica molar de varios solutos.

Ecuación de Debye-Hückel Expresión que permite calcular los coeficientes de actividad en un medio con fuerza iónica menor que 0.1.

Ecuación de Henderson-Hasselbalch Expresión empleada para calcular el pH de una disolución amortiguadora; $pH = pK_a - \log(c_{NaA}/c_{HA})$, donde pK_a es el logaritmo negativo de la constante de disociación para el ácido y c_{NaA} y c_{HA} son las concentraciones molares de los compuestos que conforman la disolución amortiguadora. Es muy utilizada por los bioquímicos.

Ecuación de Ilkovic Ecuación que relaciona la corriente de difusión con las variables que la afectan, es decir, el número de electrones (n) involucrados en la reacción con el analito, la raíz cuadrada del coeficiente de difusión ($D^{1/2}$), la velocidad de flujo de masa del mercurio ($m^{2/3}$) y el tiempo de vida ($t^{1/6}$) de la gota del electrodo de mercurio colgante.

Ecuación de Nernst Expresión matemática que relaciona el potencial de un electrodo con las actividades de las especies químicas en disolución que son responsables del potencial.

Ecuación de van Deemter Ecuación que expresa la altura de platos en términos de la difusión de Eddy, difusión longitudinal y transporte de masas.

EDTA Acrónimo en inglés de *ácido etilendiaminotetraacético*, un agente quelante ampliamente utilizado para la valoración de la formación de complejos. Su fórmula es $(HOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$.

Efecto de acción de masas Desplazamiento en la posición de equilibrio químico mediante la adición o remoción de una especie química participante en el equilibrio. Véase también *principio de Le Châtelier*.

Efecto de filtro interno Fenómeno que causa curvas de calibración de fluorescencia no lineales como resultado de una absorción excesiva del haz incidente o del haz emitido.

Efecto de Tyndall Dispersión de una radiación por parte de partículas en una disolución o un gas de dimensiones coloidales.

Efecto del electrolito Dependencia de los valores numéricos de las constantes de equilibro químico sobre la fuerza iónica de la disolución.

Efecto del ion común Desplazamiento en la posición de equilibrio químico causado por la adición de un ion participante.

Efecto salino Influencia de iones sobre las actividades de los solutos.

Eficiencia de corriente Medida de la efectividad de una cantidad de electricidad para producir una cantidad equivalente de cambio químico en un analito. Los métodos coulombimétricos requieren de 100% de eficiencia de corriente.

Eficiencia de la columna Medida del grado de ensanchamiento de una banda cromatográfica, normalmente expresada en términos de altura de platos, H, o del número teórico de platos, N. Si la distribución del analito en la banda es gaussiana, la altura de platos está dada por la varianza, σ^2, dividida entre la longitud, L, de la columna.

Electrodo Conductor en la superficie capaz de transferir o aceptar electrones desde la disolución que lo rodea o hacia ella.

Electrodo de calomelanos Es un versátil electrodo de referencia basado sobre la semirreacción $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl_2$

Electrodo de calomelanos saturado (ECS) Electrodo de referencia que puede formularse como $Hg \mid Hg_2Cl_2(sat), KCl(sat) \parallel$. Su semirreacción es

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$$

Electrodo de gases Electrodo que involucra la formación o consumo de un gas durante su operación.

Electrodo de gota colgante de mercurio (EGCM) Microelectrodo que puede concentrar trazas de metales por medio de electrólisis en un volumen pequeño; el análisis se completa por medio de extracción voltamperométrica del metal contenido en la gota de mercurio.

Electrodo de membrana cristalina Electrodo en el cual el elemento detector es un sólido cristalino que responde selectivamente a la actividad de un analito iónico.

Electrodo de membrana Electrodo indicador cuya respuesta se debe a procesos de intercambio iónico a cada lado de una membrana delgada.

Electrodo de mercurio Electrodo estático o de gota utilizado en voltametría.

Electrodo de mercurio goteante Electrodo en el cual el mercurio es forzado a través de un capilar, produciendo gotas regulares.

Electrodo de película de mercurio Electrodo recubierto por una delgada capa de mercurio; se utiliza en lugar de un electrodo de gota de mercurio colgante en una voltametría de resolución o extracción anódica.

Electrodo de plata-cloruro de plata Electrodo de referencia ampliamente utilizado, el cual puede representarse como $Ag \mid AgCl(s), KCl(xM) \parallel$. La semirreacción del electrodo es

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-(xM)$$

Electrodo de platino Electrodo utilizado ampliamente en sistemas electroquímicos que requieren un electrodo metálico inerte.

Electrodo de primera especie Electrodo metálico cuyo potencial es proporcional al logaritmo de la concentración (estrictamente, a la actividad) de un catión (o la proporción de cationes) derivado del metal del electrodo.

Electrodo de referencia Electrodo cuyo potencial relativo al electrodo estándar de hidrógeno es conocido y que permite medir el potencial de electrodos desconocidos; el potencial de un electrodo de referencia es independiente de la concentración del analito.

Electrodo de segunda especie Electrodo metálico cuya respuesta es proporcional al logaritmo de la concentración (estrictamente hablando, a la actividad) de un anion que forma especies químicas poco solubles o complejos estables con un catión (o la proporción de cationes) derivada del metal del electrodo.

Electrodo de vidrio Aquel en el cual un potencial se desarrolla a través de una membrana de vidrio delgada. Proporciona una medida del pH de la disolución en la que el electrodo está sumergido.

Electrodo estándar de hidrógeno (EEH) Electrodo de gas que consiste en un electrodo de platino platinado inmerso en una disolución que tiene una actividad del ion hidrógeno de 1.00 y es mantenido saturado con hidrógeno a una presión de 1.00 atm. A su potencial se le asigna el valor de 0.000 V a cualquier temperatura.

Electrodo indicador Electrodo cuyo potencial está relacionado con el logaritmo de la actividad de una o más especies químicas en contacto con el electrodo.

Electrodo inerte Electrodo que responde al potencial del sistema, $E_{sistema}$, y que no está involucrado en la reacción de la celda.

Electrodo normal de hidrógeno (ENH) Sinónimo de *electrodo estándar de hidrógeno*.

Electrodo redox Electrodo inerte que responde al potencial de electrodo de un sistema redox.

Electroforesis en capilar Electrofóresis de altas velocidad y resolución que se realiza en tubos capilares o en microchips.

Electrofóresis Método de separación basado sobre la velocidad diferencial de migración de especies químicas con carga eléctrica en un campo eléctrico.

Electrolitos Especies químicas de soluto cuyas disoluciones acuosas conducen electricidad.

Electrolitos de soporte Sal añadida a una disolución en una celda voltamétrica para eliminar la migración del analito hacia la superficie del electrodo.

Electrolitos débiles Solutos que se no se disocian completamente en iones en un disolvente particular.

Electrolitos fuertes Solutos que se disocian completamente en iones en un disolvente particular.

Elución isocrática Elución realizada con un solo disolvente; compare con *elución por gradiente*.

Eluyente Fase móvil en una cromatografía y que se utiliza para transportar solutos a través de la fase estacionaria.

Emisión atómica Emisión de radiación por parte de átomos que han sido excitados en un plasma, horno, o bien, en un arco o chispa eléctricos.

Empaque de fase unida En HPLC, es un medio de soporte al cual se une químicamente una fase estacionaria líquida.

Ensanchamiento de banda Tendencia de algunas zonas para expandirse conforme pasan a través de una columna cromatográfica; es provocado por diversos procesos de difusión y transferencia de masas.

Ensanchamiento Doppler Absorción o emisión de radiación por parte de una especie química en rápido movimiento, resultando en un ensanchamiento de las lineas del espectro. Las longitudes de onda que son ligeramente más cortas o largas que las nominales son detectadas, dependiendo de la dirección del movimiento de la especie química.

Ensanchamiento por presión Efecto que aumenta el ancho de una línea espectral atómica; causado por colisiones entre los átomos que resultan en ligeras variaciones en sus estados energéticos.

Ensayo Proceso para determinar qué cantidad de una muestra dada es el material indicado por su nombre.

Equilibrio químico Estado dinámico en el cual las velocidades directa e inversa de una reacción son idénticas. Un sistema en equilibrio químico no dejará de manera espontánea esta condición.

Equivalente En una reacción de oxidación/reducción, la masa de una especie química que puede donar o aceptar 1 mol de electrones. En una reacción ácido/base, la masa de una especie química que puede donar o aceptar 1 mol de protones.

Equivalente de cambio químico Masa de una especie química que es directamente o indirectamente equivalente a un faradio (6.02×10^{23} electrones).

Error Diferencia entre una medida experimental y su valor aceptado.

Error absoluto Medida exacta igual a la diferencia numérica entre una medida experimental y su valor verdadero (o aceptado)

Error ácido Tendencia de un electrodo de vidrio para registrar valores de pH inusualmente altos como respuesta a un medio muy ácido.

Error alcalino Tendencia de varios electrodos de vidrio que proporciona una respuesta de pH inusualmente baja en medios muy alcalinos.

Error bruto Error ocasional, ni aleatorio ni sistemático, que resulta en la ocurrencia de un valor atípico cuestionable.

Error constante Error sistemático que es independiente del tamaño de la muestra empleada en el análisis. Su efecto sobre los resultados de un análisis aumentan conforme la muestra disminuye.

Error de carga Error de medición de un voltaje debido a que la corriente es consumida por el dispositivo de medición; ocurre cuando el dispositivo de medición tiene una resistencia comparable con la de la fuente de voltaje que se mide.

Error de valoración Diferencia entre el volumen de titulante necesario para alcanzar el punto final en una valoración y el volumen teórico requerido para obtener un punto de equivalencia.

Error determinado Clase de errores que, en principio, tiene una causa conocida. Sinónimo de *error sistemático*.

Error estándar de la estimación Sinónimo de *desviación estándar de una regresión*.

Error estándar de la media, σ_m o s_m Desviación estándar dividida entre la raíz cuadrada del número de mediciones de un conjunto.

Error indeterminado Sinónimo de *error aleatorio*.

Error por carbonato Error sistemático provocado por la absorción de dióxido de carbono por disoluciones estándar de bases utilizadas en la valoración de ácidos débiles.

Error proporcional Error cuya magnitud aumenta conforme se incrementa el tamaño de la muestra.

Error relativo Error de una medición dividido entre el valor real (o aceptado) para dicha medición; normalmente expresado como porcentaje.

Error sistemático Errores que tienen una causa conocida; afectan las mediciones de una y solo una forma, y pueden, en principio, ser tomados en cuenta. También llamado *error determinado* o *sesgo*.

Errores aleatorios Incertidumbres que son resultado de la operación de pequeñas variables no controladas que son inevitables debido a que los sistemas de medición son extendidos hacia sus límites y más allá de ellos.

Especificidad Se refiere a los métodos o reactivos que responden o reaccionan con uno y solo un analito.

Espectro continuo Radiación formada por una banda de longitudes de onda, en lugar de líneas discretas. Los sólidos incandescentes proporcionan continuos de emisión (radiación del cuerpo negro) en las regiones visible e infrarroja. Las lámparas de deuterio e hidrógeno producen espectros continuos en la región ultravioleta.

Espectro de absorción Gráfica de la absorbancia como función de la longitud de onda.

Espectro de bandas Espectro molecular formado por una o más regiones de longitud de onda en el cual las líneas espectrales son numerosas y muy cercanas una de otra debido a las transiciones rotacionales y traslacionales.

Espectro de emisión Colección de líneas o bandas espectrales que se observan cuando las especies químicas en estado excitado se relajan al liberar su energía en forma de radiación electromagnética.

Espectro de excitación En la espectroscopia de fluorescencia, una gráfica de la intensidad de la fluorescencia como función de la longitud de onda de excitación.

Espectro de fluorescencia Gráfica de la intensidad de fluorescencia con respecto a una longitud de onda fija de excitación (espectro de emisión) o de emisión (espectro de excitación). (Véase la figura 27.8*b*.)

Espectro electromagnético Potencia o intensidad de la radiación electromagnética graficada como una función de la longitud de onda o frecuencia.

Espectrofluorómetro Instrumento de fluorescencia que tiene monocromadores para seleccionar las longitudes de onda de emisión y excitación; en algunos casos, los instrumentos híbridos tienen un filtro y un monocromador.

Espectrofotómetro Espectrómetro diseñado para la medición de la absorción de radiaciones ultravioleta, visible o infrarroja. El instrumento incluye una fuente de radiación, monocromador y mecanismo eléctrico para medir la proporción de las intensidades de la muestra y haz de referencia.

Espectrógrafo Instrumento óptico equipado con un elemento dispersante, como una rejilla o prisma, que permiten que un intervalo de longitudes de onda incidan sobre un detector sensible en el espacio, como un arreglo de diodos, dispositivo de carga acoplada o una placa fotográfica.

Espectrometría de masas Métodos basados en la formación de iones en la fase gaseosa y en su separación de acuerdo con su proporción de masa a carga.

Espectrómetro Instrumento equipado con un monocromador o policromador, con un fotodetector y con un sistema electrónico de lectura que despliega un número proporcional a la intensidad de una banda espectral aislada.

Espectrómetro de transformada de Fourier Espectrómetro en el cual se utiliza un interferómetro y transformadas de Fourier para obtener un espectro.

Espectros Gráficas de absorbancia, transmitancia o intensidad de emisión como función de la longitud de onda, frecuencia o número de onda.

Espectroscopia Término general utilizado para describir las técnicas basadas sobre la medición de la absorción, emisión o luminiscencia de radiación electromagnética.

Espectroscopia de absorción atómica (EAS) Método analítico basado sobre la absorción de radiación electromagnética (REM) en un contenedor que almacena los átomos del analito.

Espectroscopia de emisión atómica (EEA) Método analítico basado sobre la emisión de radiación electromagnética por parte de los átomos depositados en un contenedor.

Espectroscopia de emisión de flama Método que utiliza una flama para inducir el espectro de emisión característico de un analito atomizado; también llamada fotometría de flama.

Espectroscopia de fluorescencia atómica (EFA) Método analítico que se basa sobre la medición de la intensidad de la REM que emiten los átomos fluorescentes en un contenedor.

Espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo (EPAI) Método que utiliza un plasma de gas inerte (generalmente argón) formado por la absorción de radiofrecuencias para atomizar y excitar una muestra para la espectroscopia de emisión atómica.

Espectroscopia de plasma de CD (PCD) Método que utiliza un plasma de argón inducido por una corriente eléctrica para excitar el espectro de emisión de las especies químicas del analito.

Espectroscopio Instrumento óptico similar a un espectrómetro, excepto porque las líneas espectrales pueden ser observadas a simple vista.

Espejo sector Disco con porciones que son parcialmente reflejadas y parcialmente no reflejadas; cuando se rota, dirige de manera alternada la radiación desde el monocromador de doble haz del espectrofotómetro a través de la muestra y las celdas de referencia.

Estado basal Estado de energía menor de un átomo o de una molécula.

Estados rotacionales Estados cuantizados asociados a la rotación de una molécula sobre su centro de masa.

Estándar interno Cantidad conocida de una especie química con propiedades similares a un analito que es introducido en las disoluciones del

estándar y problema; la proporción de la señal del estándar interno con respecto a la señal del analito sirve como base o fundamento para el análisis.

Estándar o patrón primario Compuesto químico de alto grado de pureza que se utiliza para preparar o determinar las concentraciones de disoluciones estándar por volumetría.

Estándar o patrón secundario Sustancia cuya pureza ha sido determinada y verificada mediante análisis químico.

Estándares de referencia Materiales complejos que han sido analizados extensamente; la fuente primaria de estos estándares es el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST).

Estandarización Determinación de la concentración de una disolución mediante calibración (directa o indirecta) con un estándar o patrón primario.

Estequiometría Combinación de proporciones entre cantidades molares de especies químicas en una reacción química.

Estribo Unión entre la barra de una balanza analítica mecánica y su platillo.

Evaluación de calidad Protocolo que evalúa si los métodos de control de calidad proporcionan la información necesaria para evaluar satisfactoriamente el desempeño de un producto o servicio.

Exactitud Medida de concorcordancia entre un resultado analítico y el valor verdadero o aceptado de la cantidad medida. Esta concordancia es medida en términos del error.

Excitación Promoción de un átomo, ion o molécula hacia un estado de mayor energía.

Expresión de la constante de equilibrio Expresión algebraica que describe la relación de equilibrio químico entre los participantes de una reacción química.

Extracción exhaustiva Ciclo en el cual un disolvente orgánico, después de ser percolado mediante una fase acuosa que contiene el soluto de interés, es destilado, condensado y pasado nuevamente a través de la fase acuosa.

F

Factor de retención, k Término empleado para describir la migración de una especie química a través de una columna cromatográfica. Su valor numérico está determinado por $k = (t_R - t_M)/t_M$, donde t_R es el tiempo de retención para un pico y t_M es el tiempo nulo; conocido también como *factor de capacidad*.

Factor de selectividad, α En la cromatografía, $\alpha = K_B/K_A$, donde K_B es la constante de distribución para una especie química retenida con menor fuerza y K_A es la constante para especies químicas retenidas con mayor fuerza.

Factor gravimétrico, FG Proporción de masa estequiométrica del analito y el sólido pesado en un análisis gravimétrico.

Fantasmas Imágenes dobles en la salida de una rejilla; son el resultado de imperfecciones producidas durante su preparación.

Faradio, F Cantidad de electricidad asociada con 6.022×10^{23} electrones.

Fase estacionaria En la cromatografía, un sólido o líquido inmovilizado en el cual las especies químicas del analito son particionadas durante el recorrido de la fase móvil.

Fase estacionaria entrecruzada Fase estacionaria formada por un polímero en una columna cromatográfica en la cual enlaces covalentes unen diferentes cadenas del polímero, creando una fase con mayor estabilidad.

Fase estacionaria unida Fase estacionaria líquida que se une químicamente al medio de soporte.

Fase móvil En la cromatografía, es un líquido o gas que transporta analitos a través de una fase estacionaria sólida o líquida.

Ferroína Nombre común para el complejo 1,10-fenantrolina-hierro(II), el cual es un indicador redox versátil. Su fórmula es $(C_{12}H_8N_2)_3Fe^{2+}$.

Filtro de absorción Medio (por lo general vidrio) de un color definido que transmite una banda del espectro visible.

Filtro de interferencia Filtro óptico que proporciona anchos de banda estrechos producto de la interferencia constructiva.

Filtro de papel libre de cenizas Papel producido a partir de celulosa que ha sido tratado para eliminar las especies químicas inorgánicas; por lo tanto, no deja residuos cuando es calcinado.

Flotabilidad Desplazamiento del medio (normalmente aire) por parte de un objeto, produciendo una pérdida de masa aparente. Es una fuente significante de error porque, al comparar las densidades del objeto y de los estándares, estas difieren como consecuencia de la flotabilidad.

Fluido supercrítico Sustancia que es mantenida más allá de su temperatura crítica; tiene propiedades intermedias entre aquellas de un líquido y las de un gas.

Flujo electroosmótico Flujo neto de un volumen líquido en un campo eléctrico aplicado a través de un material poroso, tubo capilar, membrana o microcanal.

Flujo laminar Línea de flujo en un líquido cercano y paralelo al límite con un sólido. En un tubo, este flujo resulta en un perfil de flujo parabólico; cerca de una superficie de un electrodo, resulta en capas paralelas de líquido que se deslizan una sobre otra.

Flujo turbulento Describe el movimiento aleatorio de un líquido en el volumen de una disolución que fluye; compare con *flujo laminar*.

Fluorescencia Radiación producida por un átomo o una molécula que han sido excitados mediante fotones hacia un estado excitado de singulete.

Fluorescencia atómica Emisión de radiación por parte de los átomos que han sido excitados por la absorción de radiación electromagnética.

Fluorescencia de resonancia Emisión de fluorescencia a una longitud de onda que es idéntica a la longitud de onda de excitación.

Fluorescencia molecular Proceso en el cual los electrones en estado excitado de singulete de las moléculas regresan a un estado cuántico inferior, dando como resultado la liberación de energía en forma de radiación electromagnética.

Fluorómetro Instrumento de filtro para realizar mediciones cuantitativas de fluorescencia.

Forma de pesada En análisis gravimétrico, las especies químicas recolectadas cuya masa es proporcional a la cantidad de analito en la muestra.

Formación de complejos Proceso mediante el cual una especie química con uno o más pares de electrones no compartidos forma enlaces covalentes coordinados con iones metálicos.

Formación de cristales mixtos Variante de coprecipitación encontrada en precipitados cristalinos en la cual algunos de los iones en los cristales del analito son sustituidos por iones distintos de los que conforman el analito.

Formalidad, F Número de moles de soluto contenidas en cada litro de disolución. Sinónimo de *concentración molar analítica*.

Fórmula empírica Representación más simple del número total de átomos en una molécula.

Fórmula molecular Aquella que incluye información estructural además del número e identidad de los átomos que conforman una molécula.

Fosforescencia Emisión de luz desde un estado excitado de triplete; la fosforencia es un proceso más lento en comparación con la fluorescencia; puede ocurrir en el orden de varios minutos.

Fotodescomposición Formación de nuevas especies químicas a partir de moléculas excitadas por la radiación; una de varias maneras por las cuales se disipa la energía de excitación.

Fotodiodo 1) Tubo al vacío que consiste en un filamento anódico y un cátodo fotosensible, o fotocátodo, que produce un electrón por cada fotón absorbido en la superficie. 2) Semiconductor de silicio con sesgo inverso que produce electrones y huecos cuando es irradiado por radiación electromagnética. La corriente resultante proporciona una medida del número de fotones por segundo que inciden en el dispositivo.

Fotodiodo de silicio Detector de fotones basado sobre un diodo de silicio de polarización inversa; la exposición a la radiación genera nuevos huecos y electrones; por lo tanto, aumenta la corriente fotónica. Véase *fotodiodo*.

Fotoelectrón Electrón liberado por la absorción de un fotón que incide sobre una superficie fotoemisiva.

Fotómetro Instrumento para la medición de la absorbancia que incorpora un filtro de selección de longitud de onda y un detector de fotones.

Fotones Paquetes de energía de radiación electromagnética; también conocidos como *cuantos*.

Fototubo Véase *fotodiodo*.

Frecuencia, ν, de la radiación electromagnética Número de oscilaciones por segundo, con unidades de hertzios (Hz). Un Hz equivale a una oscilación por segundo.

Fuente continua Fuente que emite continuamente radiación con el tiempo.

Fuente de continuo Fuente que emite un espectro continuo de longitudes de onda. Algunos ejemplos son las lámparas de filamento de tungsteno y las lámparas de deuterio que se utilizan en la espectroscopia de absorción.

Fuente lineal En espectroscopia atómica, una fuente de radiación que emite líneas atómicas bien definidas características de los átomos que conforman el analito. Véase *lámpara de cátodo hueco* y *lámpara de descarga sin electrodos*.

Fuerza iónica, μ Propiedad de una disolución que depende en la concentración total de iones en la disolución y de la carga transportada por cada uno de esos iones, es decir, $\mu = 1/2\Sigma c_i Z_i^2$, donde c_i es la concentración molar de cada ion y Z_i es su carga.

Fundente ácido Sal que presenta propiedades propiedades ácidas en su estado fundido. Los fundentes se utilizan para convertir sustancias refractarias en productos solubles en agua.

Fundente básico Sustancia con propiedades básicas en su estado fundido. Se utiliza para solubilizar muestras refractarias, principalmente silicatos.

Fundentes Sustancias que en su estado fundido tienen propiedades ácidas o básicas. Se utilizan para solubilizar analitos en muestras refractarias.

Fundido Fusión de masas producidas por la acción de un flujo; generalmente una fusión de sal.

G

Galvanostato Sinónimo de *amperostato*.

Gas transportador Fase móvil en una cromatografía de gases.

Gendarme de hule Pequeño fragmento de tubería de hule que se coloca en el agitador o varilla de vidrio en uno de sus extremos; se utiliza para remover partículas adherentes de precipitado de las paredes de un vaso de precipitado.

Gradiente de elución En una cromatografía líquida, es la alteración sistemática de la composición de la fase móvil para optimizar la resolución cromatográfica de los componentes en una mezcla. Véase también *programación del disolvente*.

Grados de libertad Número de miembros en una muestra estadística que proporciona una medida independiente de la precisión del conjunto.

Gráfica de control Representación que indica el control estadístico de un producto o servicio en función del tiempo.

Gravedad específica Proporción de la densidad de una sustancia con respecto a la densdidad del agua a una temperatura especificada (comúnmente 4 ºC).

Grupo ácido sulfónico —RSO_3H.

H

HCl en ebullición constante Disoluciones de ácido clorhídrico con concentraciones que dependen de la presión atmosférica.

Hipótesis nula Afirmación que postula que una característica de una sola población es igual a algún valor específico, o que una característica es idéntica en dos o más poblaciones; las pruebas estadísticas se crearon para validar o invalidar la hipótesis nula a un cierto nivel de probabilidad.

Histograma Gráfica de barras en la que las réplicas de los resultados se agrupan de acuerdo con los intervalos de magnitud sobre el eje horizontal y por frecuencia de ocurrencia sobre el eje vertical.

Horno de mufla Horno de alta resistencia capaz de mantener temperaturas superiores a los 1100 ºC.

Humedad relativa Proporción, expresada como porcentaje, entre la presión de vapor ambiental del agua y su presión de vapor saturado a una temperatura determinada.

I

Inactivación o apagado de fluorescencia 1) Proceso mediante el cual las moléculas en estado excitado pierden energía hacia otras especies químicas sin emitir fluorescencia. 2) Acción que permite detener una reacción química.

Incertidumbre de muestreo, s_s Desviación estándar asociada al proceso de obtención de muestras; factor —con la incertidumbre del método— que ayuda a determinar la desviación estándar de un análisis.

Incertidumbre del método, s_m Desviación estándar asociada con un método de medición; un factor, junto con la desviación estándar del muestreo, s_s, para determinar la desviación estándar global, s_o, de un análisis.

Indicador específico Especie química que reacciona con una especie particular en una valoración de oxidación/reducción.

Indicadores Azo Grupo de indicadores ácido/base que tienen una estructura común R—N═N—R.

Indicadores de ftaleína Indicadores ácido/base derivados del anhídrido ftálico; el más común es la fenolftaleína.

Indicadores redox generales Indicadores que responden a los cambios en $E_{Sistema}$.

Índice de refracción Proporción de la velocidad de la radiación electromagnética en el vacío con respecto a su velocidad en otro medio.

Inhibidor, catalítico Especie química que disminuye la velocidad de una reacción catalizada por una enzima.

Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) Oficina del Departamento de Comercio de Estados Unidos; previamente llamada *Oficina Nacional de Estándares*; es la mayor fuente de estándares primarios y materiales de referencia estándar analizados.

Instrumento de doble haz Diseño de un instrumento óptico que elimina la necesidad de alternar manualmente medidas de la determinación del blanco y del analito en trayectoria de luz. Un *divisor del haz* separa la radiación en un haz doble en el espacio en el espectrofotómetro. Un *obturador* dirige de manera alternada en el tiempo el haz entre la determinación del blanco y el analito, produciendo un haz doble.

Instrumento de un haz Instrumento fotométrico que utiliza un solo haz; requiere que el operador coloque la muestra y el blanco de reactivos de manera alternada en una trayectoria de luz única.

Instrumentos ópticos Término general para los instrumentos que miden absorción, emisión o fluorescencia de las especies químicas del analito basadas en las radiaciones ultravioleta, visible o infrarroja.

Intensidad, I, de la radiación electromagnética Potencia por unidad de ángulo sólido; normalmente utilizado como sinónimo de energía radiante, P.

Interferencia constructiva Aumento en la amplitud de una onda resultante en regiones donde dos o más frentes de onda están en fase una con otra.

Interferencia destructiva Disminución en la amplitud de ondas provocada por la superposición de dos o más frentes de onda fuera de fase una con otra.

Interferencia espectral Emisión o absorción por parte de especies químicas distintas del analito dentro del paso de banda del dispositivo de selección de longitud de onda; causa una interferencia en el blanco.

Interferencias, o interferentes Especies químicas que afectan la señal sobre la cual se fundamenta un análisis.

Interferómetro Dispositivo no dispersivo que obtiene información espectral a través de interferencias constructiva y destructiva; se utiliza en los instrumentos infrarrojos de transformadas de Fourier.

Intervalo de confianza Define los límite sobre la media experimental entre los cuales —con una probabilidad dada— debería localizarse la media verdadera.

Intervalo de transición de pH Lapso de la acidez (frecuentemente alrededor de 2 unidades de pH) sobre la cual un indicador ácido/base cambia del color correspondiente a su forma ácida pura a aquel correspondiente a su base conjugada.

Intervalo, *w*, de los datos Diferencia entre los valores extremos de un conjunto de datos; sinónimo de *dispersión*.

Inyección de flujo detenido Análisis de inyección de flujo, al cortar o detener el flujo es posible obtener mediciones cinéticas en un enchufe estático de disolución.

Ion hidronio Protón hidratado cuyo símbolo es H_3O^+.

J

Joule Unidad de trabajo igual a un newton·metro.

K

Kilogramo Unidad básica de masa del SI.

L

Lámpara de cátodo hueco Fuente utilizada en la espectroscopia de absorción atómica que emite líneas bien definidas de un elemento o, en algunas ocasiones, de varios elementos.

Lámpara de descarga sin electrodos Fuente de espectros de líneas atómicas que es impulsada por radiofrecuencias o microondas.

Lámpara de deuterio Fuente que proporciona un espectro continuo en la región de radiación ultravioleta del espectro. La radiación se produce al aplicar alrededor de 40 V a un par de electrodos alojados en una atmósfera de deuterio.

Lámpara de filamento de tungsteno Fuente de radiación en las regiones visible e infrarrojo cercano.

Lámpara de hidrógeno Fuente de radiación continua en el intervalo de radiación ultravioleta del espectro que es similar en estructura a una lámpara de deuterio.

Lámpara de Nernst Fuente de radiación infrarroja que consiste en un cilindro de circonio y óxidos de itrio calentados a alta temperatura por el paso de una corriente eléctrica.

Lámpara de tungsteno-halógeno Lámpara de tungsteno que contiene una pequeña cantidad de I_2 dentro de una envoltura de cuarzo que permite que la lámpara opere a altas temperaturas; es más brillante que una lámpara convencional de filamento de tungsteno.

Levitación Aplicado a las balanzas analíticas electrónicas, es la suspensión en el aire del platillo de la balanza por acción de un campo magnético.

Ley de Beer Es la relación fundamental que describe la absorción de la radiación por parte de la materia, es decir, $A = abc$, donde a es la absortividad, b es la longitud de la trayectoria del haz de radiación y c la concentración de las especies químicas absorbentes.

Ley de velocidad Relación empírica que describe la velocidad de una reacción en términos de las concentraciones de las especies químicas involucradas.

Ley limitante de Debye-Hückel Forma simplificada de la ecuación de Debye-Hückel, que se aplica a disoluciones en las cuales la fuerza iónica es menor que 0.01.

Ligando Molécula o ion con por lo menos un par de electrones no compartidos que están disponibles para formar enlaces covalentes coordinados con cationes.

Límite de detección Cantidad mínima de un analito que puede detectarse por un método o sistema de medición.

Límite inferior de control, LIC Límite inferior que se ha establecido para un desempeño satisfactorio de un proceso o medición.

Límites de confianza Valores que definen el intervalo de confianza.

Línea de resonancia Línea espectral que resulta de una transición de resonancia.

Líquido madre Disolución que permanece tras la precipitación de un sólido.

Litro Un decímetro cúbico o 1000 centrímetros cúbicos.

Lluvia ácida Agua de lluvia que se ha vuelto ácida por la absorción de óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre presentes en el aire y producidos principalmente por los humanos.

Longitud de onda nominal Longitud de onda predominante proporcionada por un dispositivo que permite seleccionar la longitud de onda.

Longitud de onda, de la radiación electromagnética, λ Distancia entre dos máximos (o mínimos) sucesivos de una onda.

Luminiscencia Radiación que resulta de la fotoexcitación (fotoluminiscencia), excitación química (quimioluminiscencia) o excitación térmica (termoluminiscencia).

M

Macroanálisis Análisis de muestras de masa superior a 0.1 g.

Macrobalanza Balanza analítica con una capacidad de 160 a 200 g y una precisión de 0.1 mg.

Masa Medida invariable de la cantidad de materia en un objeto.

Masa constante Condición en la cual la masa de un objeto no es alterada por el calentamiento ni por el enfriamiento.

Masa formular Suma de masas atómicas en la fórmula química de una sustancia. Sinónimo de *masa molar* y de *peso formular*.

Masa molar, M Masa, en gramos, de un mol de una sustancia química.

Materiales estándar de referencia (MER) Muestras de diversos materiales en los cuales la concentración de una o más especies químicas se conoce con alta certeza.

Materiales refractarios Sustancias que resisten el ataque por parte de ácidos y bases ordinarias de laboratorio; colocadas dentro de una disolución se funden a altas temperaturas en presencia de un fundente.

Matraz de Kjeldahl Matraz de cuello largo utilizado para la digestión de muestras con ácido sulfúrico concentrado y a altas temperaturas.

Matraz volumétrico Contenedor para preparar volúmenes precisos de una disolución.

Matriz Medio que contiene un analito.

Matriz de la muestra Medio que contiene al analito.

Mecanismo de reacción Pasos elementales involucrados en la formación de productos a partir de reactantes.

Mechero de premezcla Mechero en el cual los gases son mezclados antes de la combustión.

Media Sinónimo de *media aritmética y promedio*; se utiliza para reportar cuál se considera el valor más representativo de un conjunto de mediciones.

Media aritmética Sinónimo de *media* o *promedio*.

Media de la muestra, $\bar{x}$ Promedio aritmético de un conjunto finito de mediciones.

Media poblacional, μ Valor medio de los datos de una población; valor verdadero para una cantidad libre de errores sistemáticos.

Mediana Valor central en un conjunto de mediciones réplica. Para un número impar de datos, hay un número idéntico de puntos por encima de

la mediana y por debajo de ella; para un número par de datos, la mediana es el promedio del par central de datos.

Medidor de burbujeo Dispositivo para medir la velocidad del flujo de gases en la cromatografía de gases.

Medidor de pIon Instrumento que mide de manera directa la concentración (estrictamente, la actividad) de un analito; consiste en un electrodo indicador de iones específico, electrodo de referencia y dispositivo para medir el potencial.

Membrana microporosa Membrana hidrofóbica con un tamaño de poro que permite el paso de gases y es impermeable a otras especies químicas; es el elemento sensible de una *sonda sensible a gases*.

Menisco Superficie curva que presenta un líquido contenido en un recipiente.

Método catalítico Método analítico para determinar la concentración de un catalizador basado sobre la medición de la velocidad de una reacción catalizada.

Método de adición estándar Método para determinar la concentración de un analito en una disolución. Ligeros incrementos en la medición del analito son adicionados a la disolución de la muestra y las lecturas del instrumento son registradas después de una o más adiciones. El método compensa algunas interferencias de la la matriz.

Método de análisis de volatilización Variante del método gravimétrico basada en la pérdida de masa causada por el calentamiento o calcinación.

Método de Dumas Método de análisis para determinar el contenido de nitrógeno en una sustancia. Se basa sobre la combustión de muestras orgánicas que contienen nitrógeno en presencia de CuO para convertir el nitrógeno a N_2, el cual se puede medir volumétricamente.

Método de Kjeldahl Método de valoración para la determinación de nitrógeno en compuestos orgánicos, en el cual el nitrógeno es convertido a amoniaco, que a su vez es destilado y cuantificado mediante una valoración de neutralización.

Método de mínimos cuadrados Método estadístico para obtener los parámetros de un modelo matemático (como la ecuación de una línea recta) al minimizar la suma de los cuadrados de la diferencia entre los puntos experimentales y los puntos que predice el modelo.

Métodos acoplados Métodos que involucran la combinación de dos o más tipos de instrumentación; el producto es un instrumento con mayores capacidades que los instrumentos independientes.

Métodos cinéticos Métodos analíticos basados sobre la relación de la cinética de una reacción y la concentración del analito.

Métodos cinéticos gráficos Métodos para determinar las velocidades de reacción a partir de las gráficas de la concentración de un reactivo o de un producto en función del tiempo.

Métodos de análisis de precipitación Métodos gravimétricos y volumétricos que involucran la formación (o de manera menos frecuente, la desaparición) de un precipitado.

Métodos de potencial controlado Métodos electroquímicos que utilizan un potenciostato para mantener un potencial constante entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia.

Métodos de velocidad inicial Métodos cinéticos basados en medidas obtenidas cerca del inicio de una reacción.

Métodos electroanalíticos Grupo extenso de métodos que tienen en común la medición de una propiedad eléctrica del sistema que es proporcional a la cantidad del analito en la muestra.

Métodos espectrométricos Métodos basados sobre la absorción, emisión o fluorescencia de radiación electromagnética que está relacionada con la cantidad de un analito en la muestra.

Métodos espectroquímicos Sinónimo de *métodos espectrométricos*.

Métodos integrales Métodos cinéticos basados en la forma integrada de la ley de la velocidad.

Métodos ópticos Sinónimo de *métodos espectroquímicos*.

Métodos potenciostáticos Métodos electroquímicos que utilizan un potencial controlado entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia.

Métodos volumétricos Métodos de análisis en los cuales la medida final es un volumen de un titulante estándar necesario para reaccionar con el analito en una cantidad conocida de muestra.

Mezclado por flujo detenido Técnica en la cual los reactantes son mezclados rápidamente y el curso de la reacción es monitoreado corriente abajo después de haber detenido de manera abrupta el flujo.

Mezclador en V Dispositivo empleado para la mezcla exhaustiva de muestras secas.

Microanálisis Análisis de muestras con masa entre 0.0001 y 0.01 g.

Microelectrodo Electrodo con dimensiones en la escala micrométrica; se utiliza en voltametría.

Microgramo, μg 1×10^{-6} g.

Microlitro, μL 1×10^{-6} L.

Migración En electroquímica, es el transporte de masa debido a la atracción o repulsión electrostáticas; en la cromatografía es el transporte de masa en la columna.

Miligramo, mg 1×10^{-3} g o 1×10^{-6} kg.

Mililitro, mL 1×10^{-3} L.

Milimol, mmol 1×10^{-3} mol.

Modulación Proceso de superposición de la señal del analito en una onda de transporte. En la modulación de la amplitud, la magnitud de la onda de transporte varía de acuerdo con las variaciones de la señal del analito; en la modulación de la frecuencia, la frecuencia de la onda de transporte varía con la señal analítica.

Mol Cantidad de sustancia que equivale a 6.022×10^{23} partículas de dicha sustancia.

Molino de bolas Dispositivo para reducir el tamaño de partícula de una muesta de laboratorio.

Monocromador Dispositivo que resuelve una radiación policromática en las longitudes de onda que la componen.

Mortero de diamante de Plattner Dispositivo empleado para triturar cantidades pequeñas de materiales quebradizos.

Muestra bruta Porción representativa de una muestra analítica total, la cual, con tratamiento posterior, se convierte en una muestra de laboratorio.

Muestra de datos Grupo finito de mediciones réplica.

Muestra estadístico Conjunto finito de mediciones, obtenidas de una población de datos, normalmente de un número infinito de mediciones posibles.

Muestras réplica Porciones de un material, de aproximadamente el mismo tamaño, que se analizan de manera simultánea y de la misma forma.

Muestreo Proceso mediante el cual se colecta una o más porciones pequeñas de un material cuya composición es representativa de la masa/volumen del material del cual fue obtenida.

N

Nanómetro, nm 1×10^{-9} m.

Nebulización Transformación de un líquido a un espray de gotas pequeñas.

Nicromo Aleación de níquel/cromo; cuando se calienta hasta ser incandescente, es una fuente de radiación infrarroja.

Normalidad, c_N Número de pesos (masas) equivalentes de una especie química en un litro de disolución.

Nucleación Proceso que involucra la formación de agregados muy pequeños de un sólido durante la precipitación.

Número de onda, ν Recíproco de la longitud de onda; tiene unidades de cm^{-1}.

Número de platos teóricos, *N* Característica de una columna cromatográfica empleada para describir su eficiencia.

O

Obturador Dispositivo mecánico que alternadamente transmite y bloquea el paso de la radiación emitida por una fuente.

Oclusión Arrastre físico de impurezas solubles en un cristal en crecimiento.

Onda de oxígeno En los electrodos de mercurio, la presencia de oxígeno produce dos ondas: la primera se debe a la formación de peróxido y la segunda a la posterior reducción de peróxido en agua; estas ondas pueden representar una interferencia en la determinación de otras especies químicas, pero se utilizan para determinar la cantidad de oxígeno disuelto.

Onda transversal Movimiento de onda en el cual la dirección del desplazamiento es perpendicular a la dirección de propagación.

Onda voltamétrica Onda en forma sigmoidal que es producida en un experimento voltamétrico cuando se hace un barrido de voltaje a través del potencial de onda media de una especie química electroactiva.

Orden de difracción, n Múltiples enteros de una longitud de onda en la cual ocurre interferencia constructiva.

Orden de interferencia, n Entero que junto con el espesor y el índice de refracción de un material dieléctrico determina la longitud de onda transmitida por un filtro de interferencia.

Orden de reacción Exponente asociado con la concentración de una especie química en la ley de la velocidad para una reacción determinada.

Orden de reacción general Suma de los exponentes para las concentraciones que aparecen en la ley de velocidad para una reacción química.

Oxidación Pérdida de electrones por parte de una especie química en una reacción de oxidación/reducción.

Oxidante Sinónimo de *agente oxidante*.

Oxina Nombre común de la 8-hidroxiquinolina.

P

Paralaje Cambio aparente en la posición de un objeto como resultado del movimiento del observador; da como resultado errores sistemáticos en la lectura del volumen en buretas, pipetas e intrumentos de medida equipados con agujas indicadoras.

Pares ácido débil/base conjugada De acuerdo con la definición de Brønsted-Lowry, pares de soluto que difieren uno de otro en un protón.

Pares conjugados ácido/base Especies químicas que se distinguen una de otra por un protón.

Partes por millón, ppm Forma conveniente de expresar la concentración de un soluto que existe en cantidades traza; para disoluciones acuosas diluidas, ppm es sinónimo de *miligramos de soluto por litro de disolución*.

Paso determinante de velocidad Es el paso más lento en la secuencia de reacciones elementales que conforman un mecanismo.

Pendiente, *m*, de una línea de calibración Parámetro del modelo lineal $y = mx + b$; determinado mediante un análisis de regresión.

Pentóxido de difósforo, P_2O_5 Agente desecante.

Peptización Proceso mediante el cual un coloide coagulado regresa a su estado disperso.

Perfil de concentración Distribución de las concentraciones de un analito que emerge de una columna cromatográfica con el transcurso del tiempo; además, el comportamiento en el tiempo de reactivos o productos durante una reacción química.

Periodo de la radiación electromagnética Tiempo necesario para que los picos sucesivos de una onda electromagnética pasen por un punto fijo en el espacio.

Pesada por diferencia El proceso de pesar un contenedor más la muestra, seguido de la pesada del contenedor una vez que la muestra ha sido removida o antes de que se deposite en el contenedor.

Peso Atracción entre un objeto y su alrededor; por ejemplo, la Tierra.

Peso molecular Sinónimo obsoleto de *masa molecular*.

Peso o masa equivalente Fundamento especializado para expresar la masa en términos químicos similar a la *masa molar*, pero diferente de ella. Como consecuencia de la definición, un equivalente de un analito reacciona con un equivalente de un reactivo, aun cuando la estequiometría de la reacción no sea uno a uno.

pH Logaritmo negativo de la actividad del ion hidrógeno de una disolución.

Pipeta Dispositivo tubular de vidrio o plástico para transferir volúmenes definidos de una disolución de un contenedor hacia otro.

Pipeta de medición Pipeta calibrada que dispensa cualquier volumen deseado hasta su capacidad máxima; compare con *pipeta volumétrica*.

Pipeta de transferencia Sinónimo de *pipeta volumétrica*.

Pipeta Eppendorf Tipo de micropipeta que dispensa volúmenes ajustables de líquido.

Pipeta volumétrica Dispositivo que dispensa un volumen preciso de un contenedor hacia otro; también llamada *pipeta de medición*.

Pixel Elemento o unidad mínima en un detector de arreglo de diodos o en un detector de transferencia de carga.

Plano focal Plano en el cual la radiación dispersada por un prisma, o rejilla, es enfocada.

Plasma Medio gaseoso conductor que contiene iones y electrones.

Plataforma de L'vov Dispositivo utilizado para la atomización electrotérmica de muestras en la espectroscopia de absorción atómica.

Población de datos Número total de valores (en ocasiones se supone que es infinito) que una medición puede tomar; también se conoce como *universo de datos*.

Polarización 1) En una celda electroquímica, es el fenómeno en el cual la magnitud de la corriente es limitada por la baja velocidad de reacciones del electrodo (polarización cinética) o por la disminución en la velocidad de transporte de los reactantes hacia la superficie del electrodo (polarización por concentración). 2) Proceso que causa que la radiación electromagnética oscile en un plano o en un patrón circular.

Polarización cinética Comportamiento no lineal de una celda electroquímica causado por la reducción de la velocidad de una reacción en la superficie de uno o de ambos electrodos.

Polarización por concentración Desviación del potencial del electrodo en una celda electroquímica de su equilibrio químico o valor Nernstiano al pasar una corriente; es el resultado del transporte lento de especies químicas desde la superficie del electrodo y hacia ella.

Polarografía Voltametría con un electrodo de mercurio goteante.

Polarografía de onda cuadrada Variante de la *polarografía de pulso*.

Polarografía de pulso Métodos voltamétricos que periódicamente imponen un pulso sobre el aumento lineal del voltaje de excitación; la diferencia en la corriente medida, Δi, produce un pico cuya altura es proporcional a la concentración del analito.

Polarograma Gráfica que representa la relación corriente/voltaje obtenida de mediciones polarográficas.

Porcentaje de volumen/volumen (v/v) Proporción del volumen de un líquido con respecto al volumen de su disolución, multiplicado por 100%.

Porcentaje en peso (p/p) Porcentaje de masa de un soluto con respecto a la masa de su disolución, multiplicada por 100%.

Porcentaje peso volumen (p/v) Proporción de la masa de un soluto en relación al volumen de la disolución en la cual está disuelto, multiplicado por 100%.

Potencia o Energía, *P*, de la radiación electromagnética Energía que incide sobre un área determinada por unidad de tiempo (segundo); se

utiliza generalmente como sinónimo de *intensidad*; aunque no se refieren exactamente a lo mismo.

Potencial de asimetría Pequeño potencial que resulta de ligeras diferencias entre las dos superficies de una membrana de vidrio.

Potencial de electrodo estándar, E^0 Potencial (relativo al electrodo estándar de hidrógeno) de una semirreacción escrita como una reducción cuando las actividades de todos los reactantes y productos son una unidad.

Potencial de electrodo Potencial de una celda electroquímica en la cual el electrodo de interés es el electrodo del lado derecho y el electrodo estándar de hidrógeno es el electrodo del lado izquierdo.

Potencial de electrodo relativo Potencial de un electrodo con respecto a otro (generalmente el electrodo estándar de hidrógeno u otro electrodo de referencia).

Potencial de media celda o semicelda Potencial de una media celda electroquímica medido con respecto al electrodo estándar de hidrógeno.

Potencial de onda media, $E_{1/2}$ Potencial con respecto a un electrodo de referencia en el cual la corriente de una onda voltamétrica es la mitad de la corriente limitante.

Potencial de oxidación Potencial de un proceso que se lleva a cabo en un electrodo y que se escribe como una oxidación.

Potencial de reducción Potencial de un proceso que se lleva a cabo en un electrodo expresado como una reducción; sinónimo de *potencial de electrodo*.

Potencial de transición Intervalo en el potencial del sistema $E_{sistema}$ sobre el cual un indicador de oxidación/reducción cambia del color de su forma reducida al de su forma oxidada.

Potencial de un electrodo Sinónimo de *potencial de electrodo relativo*.

Potencial de unión Potencial que se desarrolla en la interfaz entre disoluciones con composición distinta; sinónimo de *potencial de unión líquida*.

Potencial del punto de equivalencia Potencial de electrodo del sistema en una valoración de oxidación/reducción cuando la cantidad de titulante añadida equivale químicamente a la cantidad de analito en la muestra.

Potencial formal, E^0 Potencial de electrodo de un par redox cuando las concentraciones analíticas de todos los participantes son iguales a una unidad y las concentraciones de otras especies químicas en la disolución están definidas.

Potencial límite, E_l La diferencia entre dos potenciales que se desarrollan en las superficies opuestas de un electrodo de membrana.

Potenciometría Rama de la electroquímica enfocada a la relación entre el potencial de una celda electroquímica y las concentraciones (actividades) del contenido de la celda.

Potenciostato Dispositivo electrónico que modifica el potencial aplicado de tal manera que el potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia se mantiene a un valor fijo.

Precipitación de una disolución homogénea Sinónimo de *precipitación homogénea*.

Precipitación homogénea Técnica en la cual un agente precipitante se genera lentamente a través de la disolución de un analito para producir un precipitado denso y fácil de filtrar para el análisis gravimétrico.

Precipitación inducida por sal Técnica utilizada para precipitar proteínas. A una baja concentración de sales, la adición de estas aumenta la solubilidad, mientras que a concentraciones altas de sal la adición de sales induce la precipitación.

Precipitados cristalinos Sólidos que tienden a formar cristales grandes que son fáciles de filtrar.

Precisión Medida de concordancia entre datos individuales en un conjunto de réplicas de observaciones.

Principio de Bernoulli En la espectroscopia atómica, es el mecanismo mediante el cual gotas de la muestra son aspiradas hacia el plasma o flama.

Principio de Le Châtelier Afirmación que establece que la aplicación de una pertubación a un sistema químico en equilibrio resultará en un desplazamiento en la posición del equilibrio químico que tiende a aminorar la perturbación.

Prisma Poliedro de vidrio o cuarzo transparentes que comprende dos caras triangulares paralelas y tres caras cuadradas o rectangulares que dispersan por refracción la radiación policromática en las distintas longitudes de onda que la componen.

Problema de elución general Balance entre tiempo de la elución y su resolución, el cual se resuelve a través de un *gradiente de elución* (en una cromatografía líquida) o por programación de la temperatura (en una cromatografía de gases).

Programación de la temperatura Ajuste sistemático de la temperatura de una columna en cromatografía de gases para optimizar la velocidad de migración de los solutos.

Programación del disolvente Alteración sistemática de la composición de la fase móvil para optimizar la velocidad de migración de solutos en una columna cromatográfica. Véase también *gradiente de elución*.

Promedio Número obtenido al sumar los valores en un conjunto de datos y dividir esta suma entre el número total de datos en el conjunto. Sinónimo de *media* o *media aritmética.*

Propiedades de onda, radiación electromagnética Comportamiento de la radiación como una onda electromagnética.

Propiedades de partícula de la radiación electromagnética Comportamiento que es consistente con la radiación actuando como pequeñas partículas o *cuantos* de energía.

Prueba de hipótesis Proceso de prueba de una afirmación tentativa mediante varias pruebas estadísticas. Véase *prueba t*, *prueba F*, *prueba Q* y ANOVA.

Prueba de *t* de Student Véase *prueba t*.

Prueba *F* Método estadístico que permite comparar la varianza de dos conjuntos de medidas.

Prueba Q Prueba estadística que indica —a un nivel de probabilidad específico— si una medición con un valor atípico en un conjunto de datos de réplica es miembro de una distribución gaussiana.

Prueba *t* Prueba estadística utilizada para decidir si un valor experimental equivale a un valor teórico o conocido, o si dos o más valores experimentales son idénticos dentro de un nivel de confianza dado; utiliza s y x cuando no se cuenta con buenas estimaciones de σ y μ.

Puente salino Dispositivo de una celda electroquímica que permite el flujo de carga entre las dos disoluciones de electrolitos y minimiza la mezcla de ambas.

Pulverización catódica Proceso mediante el cual un vapor atómico es producido por colisiones con iones excitados sobre una superficie como un cátodo en una lámpara de cátodo hueco.

Punto de equivalencia Punto de una valoración en el cual la cantidad de titulante estándar añadido es equivalente químicamente a la cantidad de analito en una muestra.

Punto de intersección, *b*, de una regresión lineal Valor de y en una regresión lineal cuando el valor de x es cero; en una curva de calibración analítica, el valor hipotético de una señal analítica cuando la concentración del analito es cero.

Punto final Cambio observable durante una valoración que indica que la cantidad de titulante añadido es equivalente químicamente a la cantidad del analito que contiene la muestra.

Punto isoeléctrico Es el pH en el cual los aminoácidos no tienen tendencia a migrar bajo la influencia de un campo eléctrico.



Quelación Reacción entre un ion metálico y un agente quelante.

Quimioluminiscencia Emisión de energía en forma de radiación electromagnética liberada como consecuencia de una reacción química.

R

Radiación del cuerpo negro Radiación continua producida por un sólido caliente.

Radiación electromagnética (REM) Forma de energía con propiedades que pueden ser descritas en términos de ondas o, alternativamente, como fotones (partículas), dependiendo del método de observación.

Radiación errante Radiación de una longitud de onda distinta de la longitud de onda seleccionada para una medición óptica.

Radiación infrarroja Radiación electromagnética en el intervalo de 0.78 a 300 μm.

Radiación monocromática Idealmente, la radiación electromagnética que consiste en una longitud de onda única; en la práctica, es una banda muy estrecha de longitudes de onda.

Radiación policromática Radiación electromagnética que consiste en más de una longitud de onda; compare con *radiación monocromática*.

Radiación visible Porción del espectro electromagnético (380 a 780 nm) a la cual responde el ojo humano.

Reacción catalítica Reacción cuyo progreso hacia el equilibrio químico es acelerada por una sustancia que no se consume durante el proceso general.

Reacción de un indicador, cinética Reacción rápida que involucra a una especie química indicadora que puede utilizarse para monitorear una reacción de interés.

Reacción electroquímica irreversible Reacción que produce un voltamograma definido deficientemente causado por la irreversibilidad de la transferencia de electrones en el electrodo.

Reacción rápida Reacción que se completa a la mitad en el transcurso de 10 segundos o menos.

Reacciones de seudoorden Sistemas químicos en los cuales la concentración de un reactante (o reactantes) es abundante y esencialmente invariable con respecto a la del componente (o componentes) de interés.

Reactivo de Karl Fischer Reactivo utilizado para la valoración volumétrica del agua.

Reactivo de Zimmermann-Reinhardt Disolución de manganeso(II) en H_2SO_4 y H_3PO_4 que evita la oxidación inducida del ion cloruro por permanganato durante la valoración del hierro(II).

Reactivos químicos de grado analítico Sustancias de alto grado de pureza que cumplen con los estándares del Comité de Reactivos Químicos de la Sociedad Estadounidense de Química.

Reactivos químicos de propósito particular Reactivos que han sido purificados especialmente para un fin particular.

Reactor con enzima inmovilizada Reactor tubular o detector de superficie en el cual se ha unido una enzima por adsorbión, por enlaces covalentes o por un tipo de trampa física.

Redox Sinónimo de *oxidación/reducción*.

Reducción Proceso por el cual una especie química adquiere electrones.

Reductor Columna empacada con un metal granular a través del cual se pasa una muestra para reducir previamente un analito.

Reductor de Jones Columna empacada con zinc amalgamado; es utilizado para la prerreducción o reducción previa de los analitos.

Reductor de Walden Columna empacada con gránulos de plata finamente divididos; se utiliza para reducir previamente analitos.

Reductor Sinónimo de *agente reductor*.

Reflección Cambio de dirección de la radiación desde una superficie hacia su origen.

Región ultravioleta/visible Región del espectro electromagnético entre 180 y 780 nm; asociado con transiciones electrónicas en átomos y moléculas.

Regulador de aire Dispositivo que acelera el equilibrio de la barra de una balanza analítica; también llamado *amortiguador*.

Rejilla Dispositivo que consiste en ranuras espaciadas estrechamente que se utiliza para dispersar la radiación policromática, al difractarla, en las longitudes de onda que la componen.

Rejilla de Echelle Rejilla que contiene superficies reflejantes que son más extensas que las caras no reflejantes.

Rejilla de reflección Elemento óptico que dispersa la radiación policromática en las longitudes de onda que la conforman. Está formada por líneas talladas sobre una superficie reflejante; la dispersión es el resultado de las interferencias constructiva y destructiva.

Rejilla holográfica Rejilla producida por interferencia óptica en una placa de vidrio recubierta.

Rejilla réplica Impresión de una rejilla maestra; se utiliza como elemento dispersante en la mayoría de los instrumentos que utilizan rejillas debido al alto costo de las rejillas maestras.

Relación señal-ruido, S/N Proporción de la señal de salida del analito media con respecto a la desviación estándar de la señal.

Relajación Retorno de una especie química en estado excitado a un nivel menor de energía. El proceso es acompañado por la liberación de energía de excitación en forma de calor o luminiscencia.

Relajación vibracional Proceso muy eficiente en el cual una molécula excitada se relaja hacia el nivel vibracional más bajo de un estado electrónico.

Rendimiento cuántico de fluorescencia Fracción de fotones absorbida que es emitida como fotones de fluorescencia.

Reostato Resistor variable utilizado para controlar la corriente en un circuito. Si se configura de manera adecuada, puede utilizarse como un divisor de voltaje.

Reprecipitación Método para aumentar el grado de pureza de los precipitados; involucra la formación y filtración del sólido, seguida por la redisolución y reformación del precipitado.

Residual Diferencia entre el valor predicho por un modelo y el valor experimental.

Resina de intercambio iónico Polímero de alto peso molecular al cual se ha unido un gran número de grupos funcionales ácidos o básicos. Las resinas catiónicas permiten el intercambio de iones hidrógeno por cationes en disolución; las resinas aniónicas reemplazan a los iones hidróxido por aniones.

Resinas de intercambio aniónico Polímeros de alto peso molecular a los que se han unido grupos amino. Permiten el intercambio de aniones en disolución por iones hidróxido del intercambiador.

Resinas de intercambio catiónico Polímeros de alto peso molecular a las cuales se unen químicamente grupos ácidos. Este tipo de resinas permite la sustitución de cationes en disolución por iones hidrógeno del intercambiador.

Resolución de una columna, R Mide la capacidad de una columna para separar dos bandas de analito.

Resolución, R_s Determina la capacidad de una columna cromatográfica para separar dos analitos; definida como la diferencia entre los tiempos de retención de dos picos dividido entre sus anchos promedio.

Reversibilidad electroquímica Capacidad de algunos procesos de celda para revertirse cuando la dirección de la corriente se invierte. En una celda irreversible, la inversión de la corriente provoca una reacción distinta en uno o en ambos electrodos.

Ruido Fluctuaciones aleatorias de la señal analítica que es el resultado de un gran número de variables no controladas que afectan dicha señal; cualquier señal que interfiere en la detección de la señal del analito.

S

Sal Compuesto iónico formado por la reacción de un ácido y una base.

Sal ácida Base conjugada que contiene un hidrógeno ácido.

Sal de Mohr Nombre común del sulfato de hierro(II) y amonio hexahidratado.

Sal de Oesper Nombre común del sulfato de etilendiaminohierro(II) tetrahidratado.

Saponificación Ruptura de un grupo éster para regenerar el alcohol y el ácido a partir de los cuales se generó el éster.

Segunda derivada de la curva Representación gráfica de $\Delta^2 E/\Delta V^2$

Selectividad Tendencia de un reactivo o de un método instrumental para reaccionar o responder de manera similar ante solo algunas especies químicas.

Selector de longitud de onda Dispositivo que restringe el intervalo de longitudes de onda en una medición óptica (véase la sección 25A.3)

Semiconductor Material con conductividad eléctrica que es un estado intermedio entre un metal y un aislante.

Semirreación Método para describir la oxidación o reducción de una especie química. Es una ecuación balanceada que muestra las formas oxidada y reducida de una especie química, cualquier H_2O o H^+ necesario para balancear los átomos de hidrógeno y oxígeno en el sistema, y el número de electrones necesario para balancear la carga.

Sensor de oxígeno tipo Clark Sensor voltamétrico para identificar oxígeno disuelto.

Sensor enzimático Electrodo de membrana que ha sido cubierto con una enzima inmobilizada. El electrodo responde a la cantidad de analito en la muestra.

Separación de sulfuros Uso de la precipitación de sulfuros para separar cationes.

Servosistema Dispositivo en el cual una pequeña señal de error es amplificada y empleada para regresar al sistema a la posición nula.

Sesgo Tendencia a desviar resultados en una dirección que favorece el resultado previsto. Se utiliza también para describir el efecto de un *error sistemático* sobre un conjunto de medidas. También es una CD (corriente directa) de voltaje que se ha aplicado al elemento de un circuito.

Sílice Nombre común del dióxido de silicio; se utiliza en la manufactura de crisoles, en las celdas que se utilizan para análisis óptico y como soporte de medio cromatográfico.

Sobrepotencial, sobrevoltaje Π Exceso de voltaje necesario para producir una corriente en una celda electroquímica polarizada.

Sobresaturación Condición en la cual una disolución temporalmente contiene una cantidad de soluto que excede su solubilidad de equilibrio.

Sobresaturación relativa Diferencias entre las concentraciones instantánea (Q) y de equilibrio (S) de un soluto en una disolución, dividido entre S; proporciona una guía general para estimar el tamaño de partícula de un precipitado formado por la adición de un reactivo a una disolución de analito.

Sonda sensible a gases Sistema de electrodos indicador/referencia que está aislado de la disolución del analito por una membrana hidrofóbica. La membrana es permeable a un gas y el potencial es proporcional al contenido de gas en la disolución del analito.

Soporte del platillo Dispositivo que soporta los platillos de una balanza analítica cuando se coloca una carga sobre ellos. Está diseñado para evitar que se dañen los bordes afilados.

Sumergimiento Introducción de un interferente potencial para calibrar estándares y la disolución del analito a fin de minimizar el efecto del interferente en la matriz de la muestra.

Supresor de ionización En la espectroscopia atómica, es una especie química que se ioniza fácilmente, por ejemplo el potasio, que es introducida para suprimir la ionización del analito.

Suspensión coloidal Mezcla (normalmente de un sólido en un líquido) en la cual las partículas han sido divididas de manera tan fina que no tienen tendencia a sedimentarse.

Suspensiones cristalinas Partículas cuyo tamaño supera las dimensiones coloidales dispersadas temporalmente en un líquido.

Sustancia electroactiva Aditivo que experimenta una reacción en un electrodo antes que un proceso no deseado. Véase *depolarizador catódico*.

Sustancias anfóteras Especies químicas que, dependiendo del ambiente químico, son capaces de donar o aceptar protones.

Sustrato 1) Sustancia sobre la que actúa generalmente una enzima. 2) Sólido sobre cuya superficie se realizan modificaciones.

T

Tara Contrapeso utilizado en una balanza analítica para compensar por la masa de un contenedor; acción de llevar a cero la balanza.

Temperatura crítica Temperatura límite sobre la cual una sustancia no puede estar en estado líquido, sin importar la presión.

Teoría de la velocidad Teoría que explica las formas de los picos cromatográficos.

Término de difusión longitudinal, B/u Término utilizado en los modelos de ensanchamiento de banda en el método de cromatografía que toman en cuenta la difusión longitudinal.

Término de transferencia de masa en fase estacionaria, $C_S u$ Medida de la velocidad a la cual una molécula de un analito entra a la fase estacionaria y sale de ella.

Termistor Semiconductor sensible a la temperatura; se utiliza en algunos bolómetros. La resistencia eléctrica varía con la temperatura.

THAM Tris-(hidroximetil) aminometano, un estándar primario para bases; su fórmula es $(HOCH_2)_3CNH_2$.

Tiempo de retención, t_R En la cromatografía, es el tiempo que transcurre entre la inyección de una muestra en una columna cromatográfica y la llegada del máximo del pico del analito al detector.

Tiempo de vida natural, τ Tiempo de vida de la radiación que emite un estado excitado; el tiempo durante el cual la concentración de un reactante en un proceso de primer orden decae a 1/e de su valor original.

Tiempo nulo En una *cromatografía de columna* es el tiempo, t_M, que requiere una especie química no retenida para atravesar la columna. También, en cinética de flujo detenido, es el tiempo entre la mezcla de los reactantes y la aparición de la mezcla en la celda de observación.

Tierra de diatomeas Estructuras de sílice de algas unicelulares que se utiliza como un soporte sólido en la CG.

Titulante Instrumento que realiza valoraciones de manera automática.

Trampa mecánica Incorporación de impurezas dentro de un cristal en crecimiento.

Transductor Dispositivo que convierte un fenómeno químico o físico en una señal eléctrica.

Transición de resonancia Transición desde el estado basal electrónico o hacia él.

Transición electrónica Promoción de un electrón desde un estado electrónico hacia un segundo estado electrónico, y de manera inversa.

Transición rotacional Cambio en los estados de energía rotacional cuantizada de una molécula.

Transiciones vibracionales Transiciones entre los estados vibracionales de un estado electrónico que son responsables de la absorción de radiación infrarroja.

Transistor de efecto de campo de óxido metálico (TECOM) Dispositivo semiconductor; cuando es adecuadamente recubierto, puede utilizarse como un electrodo de iones selectivo.

Transmitancia, T Relación de la intensidad o potencia, P, de un haz de radiación después de haber atravesado un medio absorbente con respecto a su potencia original, P_0; frecuentemente expresado como un porcentaje:

$$\%T = (P/P_0) \times 100\%$$

Transportador predominante Especie química mayormente responsable del transporte de carga en un semiconductor.

Transporte de masa Movimiento de especies químicas a través de una disolución causado por difusión, convección o fuerzas electrostáticas.

TRIS Sinónimo de THAM.

Tubo fotomultiplicador Detector sensible a la radiación electromagnética; la amplificación se consigue por una serie de dínodos que producen una cascada de electrones por cada fotón que incide en el tubo.

U

Ultramicroanálisis Análisis de muestras cuya masa es menor que 10^{-4} g.

Ultramicroelectrodo Sinónimo de *microelectrodo*.

Unidad de masa atómica unificada Unidad básica de masa igual a 1/12 de la masa del isótopo más abundante de carbono, ^{12}C. Equivale a 1 dalton.

Unidad de masa atómica Véase *unidad de masa atómica unificada*.

Unidades del SI Sistema de medidas internacional que utiliza siete unidades básicas; las demás unidades se derivan de estas siete.

Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) Organización internacional encargada de desarrollar definiciones y usos para la comunidad química internacional.

Unión líquida Interfase entre dos líquidos con composiciones distintas.

Universo de datos Sinónimo de *población de datos*.

V

Valinomicina Antibiótico que ha sido utilizado en un electrodo de membrana l para potasio.

Valor alfa (α) Proporción de la concentración molar de una especie química particular con respecto a la concentración molar analítica del soluto del cual se deriva.

Valor atípico Resultado que parece ser inconsistente con respecto a los demás integrantes del conjunto de datos.

Valor p Expresión de la concentración de una especie química de soluto como su logaritmo negativo; el empleo de los valores p permite expresar enormes intervalos de concentración en términos de números relativamente pequeños.

Valoración Procedimiento mediante el cual una disolución estándar reacciona con un analito de estequiometría conocida hasta el punto de equivalencia química, la cual se mide experimentalmente como el punto final. El volumen o la masa del estándar necesario para alcanzar el punto final se utiliza para calcular la cantidad de analito presente.

Valoración amperométrica Método basado sobre la aplicación de un potencial constante a un electrodo de trabajo en una disolución en agitación constante, en la cual se mide la corriente resultante. Se obtiene como resultado un curva de segmento lineal .

Valoración argentométrica Valoración en la cual se utiliza como reactivo una disolución de una sal de plata (generalmente $AgNO_3$).

Valoración coulombimétrica Tipo de análisis coulombimétrico que involucra la medición del tiempo necesario para que una corriente constante produzca suficiente reactivo para reaccionar completamente con un analito.

Valoración espectrofotométrica Valoración monitoreada mediante espectrometría ultravioleta/visible.

Valoración gravimétrica Valoraciones en las cuales la masa de un titulante estándar es medida antes que su volumen. La concentración del titulante se expresa en mmol/g de disolución, en lugar de mmol/ml.

Valoración por retroceso Valoración del exceso de disolución estándar que ha reaccionado completamente con un analito.

Valoración potenciométrica Método volumétrico que involucra la medición del potencial entre un electrodo de referencia y un electrodo indicador como una función del volumen de titulante.

Válvula de muestreo Válvula rotatoria que inyecta pequeñas porciones de una muestra en una columna cromatográfica; normalmente se utiliza junto con un *asa de muestreo.*

Varianza, σ^2 o s^2 Estimación de la precisión que consiste en elevar al cuadrado la desviación estándar. También mide el desempeño de una columna; dado el símbolo τ^2, donde la abscisa del cromatograma está en unidades de tiempo.

Velocidad de la radiación electromagnética, v En el vacío, 3×10^{10} cm/sec.

Velocidad de migración, ν Velocidad a la cual un analito atraviesa una columna cromatográfica.

Velocidad lineal promedio, u Longitud, L, de una columna cromatográfica dividida entre el tiemo, t_M, requerido por una especie no retenida para pasar a través de la columna.

Ventanas, de celdas o cubetas Superficies de las celdas que son transparentes al paso de la radiación.

Vernier Instrumento para hacer estimaciones entre las marcas de graduación de una escala o regla.

Vida media, $t_{1/2}$ Periodo durante el cual la cantidad de reactante se ha disminuido a la mitad de su valor inicial.

Vidrio higroscópico Vidrio que absorbe pequeñas cantidades de agua en su superficie; la higroscopicidad es una propiedad esencial de la membrana de un electrodo de vidrio.

Volatilización Proceso mediante el cual se convierte un líquido (o un sólido) en vapor.

Voltametría Grupo de métodos electroanalíticos que miden la corriente como una función del voltaje aplicado a un electrodo de trabajo.

Voltametría de barrido lineal Métodos electroanalíticos que involucran la medición de una corriente en una celda conforme se incrementa o se reduce de manera lineal el potencial del electrodo; es la base para la *voltametría hidrodinámica* y la *polarografía*.

Voltametría hidrodinámica Voltametría realizada con la disolución del analito en constante movimiento en relación con la superficie del electrodo; se lleva a cabo al bombear la disolución por el electrodo estacionario, al mover el electrodo a través de la disolución o al agitar la disolución.

Voltamograma Representación gráfica de la corriente como función del potencial aplicado a un electrodo de trabajo.

Volumetría en peso Sinónimo de *volumetría gravimétrica*.

Z

Zona cromatográfica Sinónimo de *banda cromatográfica*.

Zwitterión Especie química que resulta de la transferencia en disolución de un protón desde un grupo ácido hacia un sitio aceptor en la misma molécula.

Apéndice 1

Bibliografía de química analítica

TRATADOS

En este texto, el término *tratado* se refiere a una presentación extensa de una o más áreas de la química analítica.

D. Barcelo, ed. de la serie, *Comprehensive Analytical Chemistry,* Nueva York: Elsevier, 1959-2010. Hasta 2012, habían aparecido 58 volúmenes de esta obra.

N. H. Furman y F. J. Welcher, eds., *Standard Methods of Chemical Analysis,* 6a. ed., Nueva York: Van Nostrand, 1962-1966. En cinco partes, este trabajo está dedicado a aplicaciones específicas.

I. M. Kolthoff y P. J. Elvings, eds., *Treatise on Analytical Chemistry,* Nueva York: Wiley, 1961-1986. La parte I, 2a. ed. (14 volúmenes), está dedicada a la teoría; la parte II (17 volúmenes) trata acerca de los métodos analíticos para compuestos inorgánicos y orgánicos; la parte III (4 volúmenes) aborda la química analítica industrial.

R. A. Meyeres, ed., *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theroy and Instrumentation*, Nueva York: Wiley, 2000. Una obra de referencia de 15 volúmenes para todas las áreas de la química analítica. La enciclopedia se ha publicado en línea desde 2007.

B. W. Rossitor y R. C. Baetzold, eds., *Physical Methods of Chemistry*, 2a. ed., Nueva York: Wiley, 1986-1993. Esta serie consta de 12 volúmenes dedicados a varios tipos de mediciones físicas y químicas llevadas a cabo por químicos.

P. Worsfold, A. Townshend y C. Poole, eds., *Encyclopedia of Analytical Science,* 2a. ed., Ámsterdam: Elsevier, 2005. Una obra de referencia de 10 volúmenes que cubre todas las áreas de la ciencia analítica. Esta obra está disponible en versión impresa y en línea.

MÉTODOS OFICIALES DE ANÁLISIS

Estas publicaciones generalmente son volúmenes únicos que proveen una fuente útil de métodos analíticos para la determinación de sustancias específicas en artículos comerciales. Estos métodos han sido desarrollados por varias sociedades científicas y sirven como estándares en arbitrajes, así como en juicios.

Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia: American Society for Testing Materials. Esta obra de más de 80 volúmenes se revisa anualmente y contiene métodos tanto para pruebas físicas como para análisis químicos. Los volúmenes 3.05, *Analytical Chemistry for Metals, Ores and Related Materials* y 3.06*, Molecular Sprectroscopy and Surface Analysis*, son referencias particularmente útiles. Esta obra está disponible en línea y en CD-ROM.

L. S. Clesceri, A. E. Greenberg y A. D. Eaton, eds., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater,* 20a. ed., Nueva York: American Public Health Association, 1998.

Official Methods of Analysis, 18a. ed., Washington, DC: Association of Official Analytical Chemists, 2005. Esta referencia es una fuente muy útil de métodos para el análisis de materiales como medicamentos, alimentos, pesticidas, materiales agrícolas, cosméticos, vitaminas y nutrientes. La edición en línea es una edición continua con métodos nuevos y revisados que son publicados al momento de ser aprobados.

C. A. Watson, *Official and Standarized Methods of Analysis,* 3a. ed., London: Royal Society of Chemistry, 1994.

REVISIONES

Las revisiones citadas a continuación son revisiones generales en el área. Además, hay series de revisiones específicas dedicados a áreas como la cromatografía, la electroquímica, la espectrometría de masas y muchas otras.

Analytical Chemistry: "Fundamental Reviews" y "Application Reviews", Washington, DC: American Chemical Society. Hasta 2010, en el volumen 15 de junio de *Analytical Chemistry,* "Fundamental Reviews" apareció en los años pares, mientras que "Application Reviews" apareció en los años nones. "Fundamental Reviews" cubrió los desarrollos significativos en muchas áreas de la química analítica. "Application Reviews" se dedicó a áreas específicas, como el análisis de aguas, la química clínica y los productos del petróleo. En 2011, ambas revisiones aparecieron en el volumen 15 de junio. A partir de 2012, el volumen de revisiones anuales aparece en enero y se enfoca en temas acerca de la ciencia de mediciones contemporánea.

Annual Review of Analytical Chemistry, Palo Alto, CA: Annual Reviews. Artículos de revisión sobre aspectos importantes de la química analítica moderna. La revisión anual se ha publicado cada año desde 2008.

Critical Reviews in Analytical Chemistry, Boca Ratón, FL: CRC Press. Esta publicación aparece trimestralmente y ofrece artículos que cubren a profundidad los últimos desarrollos en el análisis de sustancias bioquímicas.

Reviews in Analytical Chemistry, Berlin: DeGruyter GMBD. Una revista dedicada a publicar revisiones en el área. Se publican cuatro volúmenes al año en todas las ramas de la química analítica moderna.

COMPILACIONES DE TABLAS

A. J. Bard, R. Parsons y T. Jordan, eds., *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Nueva York: Marcel Dekker, 1985.

J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Nueva York: McGraw-Hill, 1995.

A. E. Martell y R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, 6 vols., Nueva York: Plenum Press, 1974-1989.

G. Milazzo, S. Caroli y V. K. Sharma, *Tables of Standard Electrode Potential*, Nueva York: Wiley, 1978.

LIBROS DE TEXTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E INSTRUMENTAL AVANZADA

J. N. Butler, *Ionic Equilibrium: A Mathematical Approach*, Reading, MA: Addison-Wesley, 1964.

J. N. Butler, *Ionic Equilibrium: Solubility and pH Calculations*, Nueva York: Wiley, 1998.

G. D. Christian y J. E. O'Reilly, *Instrumental Analysis*, 2a. ed., Boston: Allyn and Bacon, 1986.

W. B. Guenther, *Unified Equilibrium Calculations*, Nueva York: Wiley, 1991.

H. A. Laitinen y W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2a. ed., Nueva York: McGraw-Hill, 1975.

F. A. Settle, ed., *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1997.

D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6a. ed., Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007.

H. Strobel y W. R. Heineman, *Chemical Instrumentation: A Systematic Approach*, 3a. ed., Boston: Addison-Wesley, 1989.

MONOGRAFÍAS

Existen cientos de monografías dedicadas a áreas especializadas de la química analítica. En general, los autores son considerados expertos y las monografías son una fuente excelente de información. Aquí se citan algunas monografías representativas de distintas áreas.

Métodos gravimétricos y titrimétricos

M. R. F. Ashworth, *Titrimetric Organic Analysis*, dos volúmenes, Nueva York: Interscience, 1965.
R. deLevie, *Aqueous Acid-Base Equilibria and Titrations*, Oxford: Oxford University Press, 1999.
L. Erdey, *Gravimetric Analysis*, Oxford: Pergamon, 1965.
J. S. Fritz, *Acid-Base Titration in Nonaqueous Solvents*, Boston: Allyn and Bacon, 1973.
W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundell, H. A. Bright y J. I. Hoffman, *Applied Inorganic Analysis*, 2a. ed., Nueva York: Wiley, 1953, reimpresión 1980.
I. M. Kolthoff, V. A. Stenger y R. Belcher, *Volumetric Analysis*, 3 vols., Nueva York: Interscience, 1942-1957.
T. S. Ma y R. C. Ritner, *Modern Organic Elemental Analysis*, Nueva York: Marcel Dekker, 1979.
L. Safarik y Z. Stransky, *Titrimetric Analysis in Organic Solvents*, Amsterdam: Elsevier, 1986.
E. P. Serjeant, *Potentiometry and Potentiometric Titrations*, Nueva York: Wiley, 1984.
W. Wagner y C. J. Hull, *Inorganic Titrimetric Analysis*, Nueva York: Marcel Dekker, 1971.

Análisis orgánico

S. Siggia y J. G. Hanna, *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*, 4a. ed., Nueva York: Wiley, 1979.
F. T. Weiss, *Determination of Organic Compounds: Methods and Procedures*, Nueva York: Wiley-Interscience, 1970.

Métodos espectrométricos

D. F. Boltz y J. A. Howell, *Colorimetric Determination of Nonmetals*, 2a. ed., Nueva York: Wiley-Interscience, 1978.
J. A. C. Broekaert, *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*, Weinheim: Cambridge University Press: Wiley-VCH, 2002.
S. J. Hill, *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and Its Applications*, Boca Ratón, Fl: CRC Press, 1999.
J. D. Ingle y S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988.
L. H. J. Lajunen y P. Peramaki, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, 2a. ed., Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2004.
J. R. Lakowiz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Nueva York: Plenum Press, 1999.
A. Montaser y D. W. Golightly, eds., *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectroscopy*, 2a. ed., Nueva York: Wiley-VCH, 1992.
A. Montaser, ed., *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry,* Nueva York: Wiley, 1998.
E. B. Sandell y H. Onishi, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 4a. ed., Nueva York: Wiley, 1978-1989. Dos volúmenes.
S. G. Schulman, ed., *Molecular Luminescence Spectroscopy*, dos partes, Nueva York: Wiley, 1985.
F. D. Snell, *Photometric and Fluorometric Methods of Analysis*, dos volúmenes, Nueva York: Wiley, 1978-1981.

Métodos electroanalíticos

A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2a. ed., Nueva York: Wiley, 2001.
P. T. Kissinger y W. R. Heinemann, eds., *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2a. ed., Nueva York: Marcel Dekker, 1996.
J. J. Lingane, *Electroanalytical Chemistry*, 2a. ed., Nueva York: Interscience, 1954.
D. T. Sawyer, A. Sobkowiak y J. L. Roberts, Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, 2a. ed., Nueva York: Wiley, 1995.
J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, Nueva York: Wiley, 2000.

Separaciones analíticas

K. Anton y C. Berger, eds., *Supercritical Fluid Chromatography with Packed Columns, Techniques and Applications*, Nueva York: Dekker, 1998.

P. Camilleri, ed., *Capillary Electrophoresis: Theory and Practice*, Boca Ratón, FL: CRC Press, 1993.

M. Caude y D. Thiebaut, eds., *Practical Supercritical Fluid Chromatography and Extraction*, Ámsterdam: Harwood, 2000.

B. Fried y J. Sherma, *Thin Layer Chromatography*, 4a. ed., Nueva York: Dekker, 1999.

J. C. Giddings, *Unified Separation Science*, Nueva York: Wiley, 1991.

E. Katz, *Quantitative Analysis Using Chromatographic Techniques*, Nueva York: Wiley, 1987.

M. McMaster y C. McMaster, *GC/MS: A Practical User's Guide*, Nueva York: Wiley-VCH, 1998.

H. M. McNair y J. M Miller, *Basic Gas Chromatography*, Nueva York: Wiley, 1998.

W. M. A. Niessen, *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*, 2a. ed., Nueva York: Dekker, 1999.

M. E. Schimpf, K. Caldwell y J. C. Giddings, eds., *Field-Flow Fractionation Handbook*, Nueva York: Wiley, 2000.

R. P. W. Scott, *Introduction to Analytical Gas Chromatography*, 2a. ed., Nueva York: Marcel Dekker, 1997.

R. P. W. Scott, *Liquid Chromatography for the Analyst*, Nueva York: Marcel Dekker, 1995.

R. M. Smith, *Gas and Liquid Chromatography in Analytical Chemistry*, Nueva York: Wiley, 1988.

L. R. Snyder, J. J. Kirkland y J. W. Dolan, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, 3a. ed., Nueva York: Wiley, 2010.

R. Weinberger, *Practical Capillary Electrophoresis*, Nueva York: Academic Press, 2000.

Varios

R. G. Bates, *Determination of pH: Theory and Practice*, 2a. ed., Nueva York: Wiley, 1973.

R. Bock, *Decomposition Methods in Analytical Chemistry*, Nueva York: Wiley, 1979.

G. D. Christian y J. B. Callis, *Trace Analysis*, Nueva York: Wiley, 1986.

J. L. Devore, *Probability and Statistics for Engineering and the Sciences*, 8a. ed., Boston: Brooks/Cole, 2012.

J. L. Devore y N. R. Farnum, *Applied Statistics for Engineers and Scientists*, Pacific Grove, CA: Duxbury/Brooks/Cole, 1999.

H. A. Mottola, *Kinetic Aspects of Analytical Chemistry*, Nueva York: Wiley, 1988.

D. Pérez-Bendito y M. Silva, *Kinetic Methods in Analytical Chemistry*, Nueva York: Halsted Press-Wiley, 1988.

D. D. Perrin, *Masking and Demasking Chemical Reactions*, Nueva York: Wiley, 1970.

W. Rieman y H. F. Walton, *Ion Exchange in Analytical Chemistry*, Oxford: Pergamon, 1970.

J. Ruzicka y E. H. Hansen, *Flow Injection Analysis*, 2a. ed., Nueva York: Wiley, 1988.

J. T. Watson y O. D. Sparkman, *Introduction to Mass Spectrometry*, 4a. ed., Chichester: Wiley, 2007.

REVISTAS

Hay muchas revistas que se especializan en química analítica; éstas son las fuentes primarias de información en el campo. A continuación se enlistan algunos de los títulos mejor conocidos y más usados. La parte del título en negritas es la abreviatura para la revista según los *Chemical Abstracts.*

***Analyst**, The*
***Anal**ytical and **Bioanal**ytical **Chem**istry*
***Anal**ytical **Biochem**istry*
***Anal**ytical **Chem**istry*
Anal**ytica **Chim**ica **Acta

__Anal__ytical __Lett__ers
__Appl__ied __Spectrosc__opy
__Clin__ical __Chem__istry
__Instr__umentation __Sci__ence and __Tech__nology
__Int__ernational __J__ournal of __Mass Spectrom__etry
__J__ournal of the __Am__erican __Soc__iety for __Mass Spectrom__etry
__J__ournal of the __Asso__ciation of __Off__icial __Anal__ytical __Chem__ists
__J__ournal of __Chromatogr__aphic __Sci__ence
__J__ournal of __Chromatogr__aphy
__J__ournal of __Electroanal__ytical __Chem__istry
__J__ournal of __Liq__uid __Chromatogr__aphy and Related Techniques
__J__ournal of __Microcol__umn __Separ__ations
__Microchem__ical __J__ournal
__Mikrochim__ica __Acta__
__Separ__ation __Sci__ence
__Spectrochim__ica __Acta__
__Talanta__
__TrAC-Trends Anal__ytical __Chem__istry

Apéndice 2

Constantes de producto de solubilidad a 25ºC

Compuesto	Fórmula	K_{ps}	Notas
Hidróxido de aluminio	$Al(OH)_3$	3×10^{-34}	
Carbonato de bario	$BaCO_3$	5.0×10^{-9}	
Cromato de bario	$BaCrO_4$	2.1×10^{-10}	
Hidróxido de bario	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	3×10^{-4}	
Yodato de bario	$Ba(IO_3)_2$	1.57×10^{-9}	
Oxalato de bario	BaC_2O_4	1×10^{-6}	
Sulfato de bario	$BaSO_4$	1.1×10^{-10}	
Carbonato de cadmio	$CdCO_3$	1.8×10^{-14}	
Hidróxido de cadmio	$Cd(OH)_2$	4.5×10^{-15}	
Oxalato de cadmio	CdC_2O_4	9×10^{-8}	
Sulfuro de cadmio	CdS	1×10^{-27}	
Carbonato de calcio	$CaCO_3$	4.5×10^{-9}	Calcita
	$CaCO_3$	6.0×10^{-9}	Aragonita
Fluoruro de calcio	CaF_2	3.9×10^{-11}	
Hidróxido de calcio	$Ca(OH)_2$	6.5×10^{-6}	
Oxalato de calcio	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	1.7×10^{-9}	
Sulfato de calcio	$CaSO_4$	2.4×10^{-5}	
Carbonato de cobalto(II)	$CoCO_3$	1.0×10^{-10}	
Hidróxido de cobalto(II)	$Co(OH)_2$	1.3×10^{-15}	
Sulfuro de cobalto (II)	CoS	5×10^{-22}	α
	CoS	3×10^{-26}	β
Bromuro de cobre(I)	$CuBr$	5×10^{-9}	
Cloruro de cobre(I)	$CuCl$	1.9×10^{-7}	
Hidróxido de cobre (I)*	Cu_2O*	2×10^{-15}	
Yoduro de cobre(I)	CuI	1×10^{-12}	
Tiocianato de cobre(I)	$CuSCN$	4.0×10^{-14}	
Hidróxido de cobre(II)	$Cu(OH)_2$	4.8×10^{-20}	
Sulfuro de cobre(II)	CuS	8×10^{-37}	
Carbonato de fierro(II)	$FeCO_3$	2.1×10^{-11}	
Hidróxido de fierro(II)	$Fe(OH)_2$	4.1×10^{-15}	
Sulfuro de fierro(II)	FeS	8×10^{-19}	
Hidróxido de fierro(III)	$Fe(OH)_3$	2×10^{-39}	
Yodato de lantano	$La(IO_3)_3$	1.0×10^{-11}	
Carbonato de plomo	$PbCO_3$	7.4×10^{-14}	
Cloruro de plomo	$PbCl_2$	1.7×10^{-5}	
Cromato de plomo	$PbCrO_4$	3×10^{-13}	
Hidróxido de plomo	$PbO^{\dagger}$	8×10^{-16}	Amarillo
	$PbO^{\dagger}$	5×10^{-16}	Rojo
Yoduro de plomo	PbI_2	7.9×10^{-9}	
Oxalato de plomo	PbC_2O_4	8.5×10^{-9}	$\mu = 0.05$
Sulfato de plomo	$PbSO_4$	1.6×10^{-8}	
Sulfuro de plomo	PbS	3×10^{-28}	
Fosfato de amonio y magnesio	$MgNH_4PO_4$	3×10^{-13}	
Carbonato de magnesio	$MgCO_3$	3.5×10^{-8}	

(continúa)

Compuesto	Fórmula	K_{ps}	Notas
Hidróxido de magnesio	$Mg(OH)_2$	7.1×10^{-12}	
Carbonato de manganeso	$MnCO_3$	5.0×10^{-10}	
Hidróxido de manganeso	$Mn(OH)_2$	2×10^{-13}	
Sulfuro de manganeso	MnS	3×10^{-11}	Rosa
	MnS	3×10^{-14}	Verde
Bromuro de mercurio(I)	Hg_2Br_2	5.6×10^{-23}	
Carbonato de mercurio(I)	Hg_2CO_3	8.9×10^{-17}	
Cloruro de mercurio(I)	Hg_2Cl_2	1.2×10^{-18}	
Yoduro de mercurio(I)	Hg_2I_2	4.7×10^{-29}	
Tiocianato de mercurio(I)	$Hg_2(SCN)_2$	3.0×10^{-20}	
Hidróxido de mercurio(II)	HgO‡	3.6×10^{-26}	
Sulfuro de mercurio(II)	HgS	2×10^{-53}	Negro
	HgS	5×10^{-54}	Rojo
Carbonato de níquel	$NiCO_3$	1.3×10^{-7}	
Hidróxido de níquel	$Ni(OH)_2$	6×10^{-16}	
Sulfuro de níquel	NiS	4×10^{-20}	α
	NiS	1.3×10^{-25}	β
Arsenato de plata	Ag_3AsO_4	6×10^{-23}	
Bromuro de plata	AgBr	5.0×10^{-13}	
Carbonato de plata	Ag_2CO_3	8.1×10^{-12}	
Cloruro de plata	AgCl	1.82×10^{-10}	
Cromato de plata	$AgCrO_4$	1.2×10^{-12}	
Cianuro de plata	AgCN	2.2×10^{-16}	
Yodato de plata	$AgIO_3$	3.1×10^{-8}	
Yoduro de plata	AgI	8.3×10^{-17}	
Oxalato de plata	$Ag_2C_2O_4$	3.5×10^{-11}	
Sulfuro de plata	Ag_2S	8×10^{-51}	
Tiocianato de plata	AgSCN	1.1×10^{-12}	
Carbonato de estroncio	$SrCO_3$	9.3×10^{-10}	
Oxalato de estroncio	SrC_2O_4	5×10^{-8}	
Sulfato de estroncio	$SrSO_4$	3.2×10^{-7}	
Cloruro de talio(I)	TlCl	1.8×10^{-4}	
Sulfuro de talio(I)	Tl_2S	6×10^{-22}	
Carbonato de zinc	$ZnCO_3$	1.0×10^{-10}	
Hidróxido de zinc	$Zn(OH)_2$	3.0×10^{-16}	Amorfo
Oxalato de zinc	ZnC_2O_4	8×10^{-9}	
Sulfuro de zinc	ZnS	2×10^{-25}	α
	ZnS	3×10^{-23}	β

La mayor parte de estos datos fueron tomados de A. E. Martell y R.M Smith, *Critical Stability Constants*, vols. 3-6, Nueva York: Plenum, 1976-1989. En la mayoría de los casos, los valores son para diluciones infinitas (fuerza iónica m = 0.0) y la temperatura es de 25 ºC.

***$Cu_2O(s) + H_2O \rightleftharpoons 2Cu^{+} + 2OH^{-}$**

†$PbO(s) + H_2O \rightleftharpoons Pb_2^{2+} + 2OH^{-}$

‡$HgO(s) + H_2O \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2OH^{-}$

Apéndice 3

Constantes de disociación de ácidos a 25 °C

Ácido	Fórmula	K_1	K_2	K_3
Ácido acético	CH_3COOH	1.75×10^{-5}		
Ion amonio	NH_4^+	5.70×10^{-10}		
Ion anilinio	$C_6H_5NH_3^+$	2.51×10^{-5}		
Ácido arsénico	H_3AsO_4	5.8×10^{-3}	1.1×10^{-7}	3.2×10^{-12}
Ácido arsenioso	H_3AsO_3	5.1×10^{-10}		
Ácido benzoico	C_6H_5COOH	6.28×10^{-5}		
Ácido bórico	H_3BO_3	5.81×10^{-10}		
Ácido 1-butanoico	$CH_3CH_2CH_2COOH$	1.52×10^{-5}		
Ácido carbónico	H_2CO_3	4.45×10^{-7}	4.69×10^{-11}	
	$CO_2(ac)$	4.2×10^{-7}	4.69×10^{-11}	
Ácido cloroacético	$ClCH_2COOH$	1.36×10^{-3}		
Ácido cítrico	$HOOC(OH)C(CH_2COOH)_2$	7.45×10^{-4}	1.73×10^{-5}	4.02×10^{-7}
Ion dimetil amonio	$(CH_3)_2NH_2^+$	1.68×10^{-11}		
Ion etanol amonio	$HOC_2H_4NH_3^+$	3.18×10^{-10}		
Ion etil amonio	$C_2H_5NH_3^+$	2.31×10^{-11}		
Ion etilén amonio	$^+H_3NCH_2CH_2NH_3^+$	1.42×10^{-7}	1.18×10^{-10}	
Ácido fórmico	$HCOOH$	1.80×10^{-4}		
Ácido fumárico	*trans*-$HOOCCH:CHCOOH$	8.85×10^{-4}	3.21×10^{-5}	
Ácido glicólico	$HOCH_2COOH$	1.47×10^{-4}		
Ion hidrazinio	$H_2NNH_3^+$	1.05×10^{-8}		
Ácido hidrazoico	HN_3	2.2×10^{-5}		
Cianuro de hidrógeno	HCN	6.2×10^{-10}		
Fluoruro de hidrógeno	HF	6.8×10^{-4}		
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	2.2×10^{-12}		
Sulfuro de hidrógeno	H_2S	9.6×10^{-8}	1.3×10^{-14}	
Ion hidroxil amonio	$HONH_3^+$	1.10×10^{-6}		
Ácido hipocloroso	$HOCl$	3.0×10^{-8}		
Ácido yódico	HIO_3	1.7×10^{-1}		
Ácido láctico	$CH_3CHOHCOOH$	1.38×10^{-4}		
Ácido maleico	*cis*-$HOOCCH:CHCOOH$	1.3×10^{-2}	5.9×10^{-7}	
Ácido málico	$HOOCCHOHCH_2COOH$	3.48×10^{-4}	8.00×10^{-6}	
Ácido malónico	$HOOCCH_2COOH$	1.42×10^{-3}	2.01×10^{-6}	
Ácido mandélico	$C_6H_5CHOHCOOH$	4.0×10^{-4}		
Ion metil amonio	$CH_3NH_3^+$	2.3×10^{-11}		
Ácido nitroso	HNO_2	7.1×10^{-4}		
Ácido oxálico	$HOOCCOOH$	5.60×10^{-2}	5.42×10^{-5}	
Ácido periódico	H_5IO_6	2×10^{-2}	5×10^{-9}	
Fenol	C_6H_5OH	1.00×10^{-10}		
Ácido fosfórico	H_3PO_4	7.11×10^{-3}	6.32×10^{-8}	4.5×10^{-13}
Ácido fosforoso	H_3PO_3	3×10^{-2}	1.62×10^{-7}	
Ácido *o*-ftálico	$C_6H_4(COOH)_2$	1.12×10^{-3}	3.91×10^{-6}	
Ácido pícrico	$(NO_2)_3C_6H_2OH$	4.3×10^{-1}		
Ión piperidinio	$C_5H_{11}NH^+$	7.50×10^{-12}		
Ácido propanoico	CH_3CH_2COOH	1.34×10^{-5}		

(continúa)

Ácido	Fórmula	K_1	K_2	K_3
Ion piridinio	$C_5H_5NH^+$	5.90×10^{-6}		
Ácido pirúvico	$CH_3COCOOH$	3.2×10^{-3}		
Ácido salicílico	$C_6H_4(OH)COOH$	1.06×10^{-3}		
Ácido succínico	$HOOCCH_2CH_2COOH$	6.21×10^{-5}	2.31×10^{-6}	
Ácido sulfámico	H_2NSO_3H	1.03×10^{-1}		
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Fuerte	1.02×10^{-2}	
Ácido sulfuroso	H_2SO_3	1.23×10^{-2}	6.6×10^{-8}	
Ácido tartárico	$HOOC(CHOH)_2COOH$	9.20×10^{-4}	4.31×10^{-5}	
Ácido tiociánico	$HSCN$	0.13		
Ácido tiosulfúrico	$H_2S_2O_3$	0.3	2.5×10^{-2}	
Ácido tricloroacético	Cl_3CCOOH	3		
Ion trimetil amonio	$(CH_3)_3NH^+$	1.58×10^{-10}		

La mayoría de los datos son valores de dilución infinitos ($\mu = 0$). (Obtenido de A. E. Martell y R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, vol. 1-6, Nueva York: Plenum Press, 1974-1989.)

Apéndice 4

Constantes de formación a 25 ºC

Ligando	Catión	log K_1	log K_2	log K_3	log K_4	Fuerza iónica
Acetato (CH_3COO^-)	Ag^+	0.73	−0.9			0.0
	Ca^{2+}	1.18				0.0
	Cd^{2+}	1.93	1.22			0.0
	Cu^{2+}	2.21	1.42			0.0
	Fe^{3+}	3.38*	3.1*	1.8*		0.1
	Hg^{2+}	$\log K_1K_2 = 8.45$				0.0
	Mg^{2+}	1.27				0.0
	Pb^{2+}	2.68	1.40			0.0
Amonio (NH_3)	Ag^+	3.31	3.91			0.0
	Cd^{2+}	2.55	2.01	1.34	0.84	0.0
	Co^{2+}	1.99*	1.51	0.93	0.64	0.0
		$\log K_5 = 0.06$	$\log K_6 = -0.74$			0.0
	Cu^{2+}	4.04	3.43	2.80	1.48	0.0
	Hg^{2+}	8.8	8.6	1.0	0.7	0.5
	Ni^{2+}	2.72	2.17	1.66	1.12	0.0
		$\log K_5 = 0.67$	$\log K_6 = -0.03$			0.0
	Zn^{2+}	2.21	2.29	2.36	2.03	0.0
Bromuro (Br^-)	Ag^+	$Ag^+ + 2Br^- \rightleftharpoons AgBr_2^-$		$\log K_1K_2 = 7.5$		0.0
	Hg^{2+}	9.00	8.1	2.3	1.6	0.5
	Pb^{2+}	1.77				0.0
Cloruro (Cl^-)	Ag^+	$Ag^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$		$\log K_1K_2 = 5.25$		0.0
		$AgCl_2^- + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_3^{2-}$		$\log K_3 = 0.37$		0.0
	Cu^+	$Cu^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons CuCl_2^-$		log = 5.5*		0.0
	Fe^{3+}	1.48	0.65			0.0
	Hg^{2+}	7.30	6.70	1.0	0.6	0.0
	Pb^{2+}	$Pb^{2+} + 3Cl^- \rightleftharpoons PbCl_3^-$		$\log K_1K_2K_3 = 1.8$		0.0
	Sn^{2+}	1.51	0.74	−0.3	−0.5	0.0
Cianuro (CN^-)	Ag^+	$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$		$\log K_1K_2 = 20.48$		0.0
	Cd^{2+}	6.01	5.11	4.53	2.27	0.0
	Hg^{2+}	17.00	15.75	3.56	2.66	0.0
	Ni^{2+}	$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^-$		$\log K_1K_2K_3K_4 = 30.22$		0.0
	Zn^{2+}	$\log K_1K_2 = 11.07$		4.98	3.57	0.0
EDTA	Véase tabla 17.4, página 418					
Fluoruro (F^-)	Al^{3+}	7.0	5.6	4.1	2.4	0.0
	Fe^{3+}	5.18	3.89	3.03		0.0
Hidróxido (OH^-)	Al^{3+}	$Al^{3+} + 4OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^-$		$\log K_1K_2K_3K_4 = 33.4$		0.0
	Cd^{2+}	3.9	3.8			0.0
	Cu^{2+}	6.5				0.0
	Fe^{2+}	4.6				0.0
	Fe^{3+}	11.81	11.5			0.0
	Hg^{2+}	10.60	11.2			0.0
	Ni^{2+}	4.1	4.9	3		0.0
	Pb^{2+}	6.4	$Pb^{2+} + 3OH^- \rightleftharpoons Pb(OH)_3^-$		$\log K_1K_2K_3 = 13.9$	0.0
	Zn^{2+}	5.0	$Zn^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}$		$\log K_1K_2K_3K_4 = 15.5$	0.0

(continúa)

Ligando	Catión	log K_1	log K_2	log K_3	log K_4	Fuerza iónica
Yoduro (I^-)	Cd^{2+}	2.28	1.64	1.0	1.0	0.0
	Cu^+	$Cu^+ + 2I^- \rightleftharpoons CuI_2^-$	log $K_1K_2 = 8.9$			0.0
	Hg^{2+}	12.87	10.95	3.8	2.2	0.5
	Pb^{2+}	$Pb^{2+} + 3I^- \rightleftharpoons PbI_3^-$	log $K_1K_2K_3 = 3.9$			0.0
		$Pb^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons PbI_4^{2-}$	log $K_1K_2K_3K_4 = 4.5$			0.0
Oxalato ($C_2O_4^{2-}$)	Al^{3+}	5.97	4.96	5.04		0.1
	Ca^{2+}	3.19				0.0
	Cd^{2+}	2.73	1.4	1.0		1.0
	Fe^{3+}	7.58	6.23	4.8		1.0
	Mg^{2+}	3.42(18 °C)				
	Pb^{2+}	4.20	2.11			1.0
Sulfato (SO_4^{2-})	Al^{3+}	3.89				0.0
	Ca^{2+}	2.13				0.0
	Cu^{2+}	2.34				0.0
	Fe^{3+}	4.04	1.34			0.0
	Mg^{2+}	2.23				0.0
Tiocianato (SCN^-)	Cd^{2+}	1.89	0.89	0.1		0.0
	Cu^+	$Cu^+ + 3SCN^- \rightleftharpoons Cu(SCN)_3^{2-}$		log $K_1K_2K_3 = 11.60$		0.0
	Fe^{3+}	3.02	0.62*			0.0
	Hg^{2+}	log $K_1K_2 = 17.26$		2.7	1.8	0.0
	Ni^{2+}	1.76				0.0
Tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$)	Ag^+	8.82*	4.7	0.7		0.0
	Cu^{2+}	log $K_1K_2 = 6.3$				0.0
	Hg^{2+}	log $K_1K_2 = 29.23$		1.4		0.0

Datos obtenidos de A. E. Martell y R. M. Smith, *Critical Stability Constants,* vol. 3-6, Nueva York: Plenum Press, 1974-1989.
***20 ºC.**

Apéndice 5

Potenciales estándar y potenciales formales de electrodos

Semirreacción	E^o, V*	Potencial formal, V†
Aluminio		
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	−1.662	
Antimonio		
$Sb_2O_5(s) + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2SbO^+ + 3H_2O$	+0.581	
Arsénico		
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	+0.559	0.577 HCl 1 M y $HClO_4$ 1 M
Bario		
$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba(s)$	−2.906	
Bismuto		
$BiO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s) + H_2O$	+0.320	
$BiCl_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s) + 4Cl^-$	+0.16	
Bromo		
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1.065	1.05 en HCl 4 M
$Br_2(ac) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1.087‡	
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Br_2(l) + 3H_2O$	+1.52	
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	+1.44	
Cadmio		
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	−0.403	
Calcio		
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	−2.866	
Carbono		
$C_6H_4O_2$ (quinona) $+ 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$	+0.699	0.696 en HCl, $HClO_4$ y H_2SO_4 todos 1 M
$2CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	−0.49	
Cerio		
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$		+1.70 en $HClO_4$ 1 M ; +1.61 en HNO_4 1 M; 1.44 en H_2SO_4 1 M
Cloro		
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.359	
$HClO + H^+ + e^- \rightleftharpoons Cl_2(g) + H_2O$	+1.63	
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Cl_2(g) + 3H_2O$	+1.47	
Cromo		
$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	−0.408	
$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	−0.744	
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33	
Cobalto		
$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	−0.277	
$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1.808	
Cobre		
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.337	
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	+0.153	
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.521	
$Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftharpoons CuI(s)$	+0.86	
$CuI(s) + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + I^-$	−0.185	

(continúa)

Semirreacción	$E°$, V*	Potencial formal, V†
Flúor		
$F_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF(ac)$	+3.06	
Hidrógeno		
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0.000	−0.005 en $HClO_4$, HCl 1 M
Yodo		
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0.5355	
$I_2(ac) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0.615‡	
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	+0.536	
$ICl_2^- + e^- \rightleftharpoons I_2(s) + 2Cl^-$	+1.056	
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons I_2(s) + 3H_2O$	+1.196	
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons I_2(ac) + 3H_2O$	+1.178‡	
$IO_3^- + 2Cl^- + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons ICl_2^- + 3H_2O$	+1.24	
$H_5IO_6 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + 3H_2O$	+1.601	
Hierro		
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	−0.440	
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.771	0.700 en HCl 1 M; 0.732 en HCO_4 1 M; 0.68 en H_2SO_4 1 M
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	+0.36	0.71 en HCl 1 M; 0.72 en HCO_4, H_2SO_4 1 M
Plomo		
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ps(s)$	−0.126	−0.14 en $HClO_4$ 1 M; −0.29 en H_2SO_4 1 M.
$PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+1.455	
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}$	−0.350	
Litio		
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	−3.045	
Magnesio		
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	−2.363	
Manganeso		
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	−1.180	
$Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$		1.51 en H_2SO_4 7.5 M
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.23	
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51	
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O$	+1.695	
$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+0.564	
Mercurio		
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)$	+0.788	0.274 en HCl 1 M; 0.776 en $HClO_4$ 1 M; 0.674 en H_2SO_4 1 M
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+0.920	0.907 en $HClO_4$ 1 M
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l)$	+0.854	
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$	+0.268	0.244 en KCl saturado; 0.282 en KCl 1 M; 0.334 en KCl 0.1 M
$Hg_2SO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + SO_4^{2-}$	+0.615	
Níquel		
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	−0.250	
Nitrógeno		
$N_2(g) + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+$	−0.23	
$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O$	+1.00	
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	+0.94	0.92 en HNO_3 1 M
Oxígeno		
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.776	
$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3OH^-$	+0.88	
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.229	
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+0.682	
$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	+2.07	
Paladio		
$Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s)$	+0.987	

(continúa)

Semirreacción	E°, V*	Potencial formal, V†
Platino		
$PtCl_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Pt(s) + 4Cl^-$	+0.755	
$PtCl_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	+0.68	
Potasio		
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$	−2.925	
Selenio		
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Se(s) + 3H_2O$	+0.740	
$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$	+1.15	
Plata		
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.799	0.228 en HCl 1 M; 0.792 en $HClO_4$ 1 M; 0.77 en H_2SO_4 1 M
$AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-$	+0.073	
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	+0.222	0.228 en KCl 1 M
$Ag(CN)_2^- + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2CN^-$	−0.31	
$Ag_2CrO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + CrO_4^{2-}$	+0.446	
$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^-$	−0.151	
$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$	+0.017	
Sodio		
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	−2.714	
Azufre		
$S(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(g)$	+0.141	
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S(s) + 3H_2O$	+0.450	
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	+0.172	
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	+0.08	
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+2.01	
Talio		
$Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl(s)$	−0.336	−0.551 en HCl 1 M; −0.33 en $HClO_4$ 1 M, H_2SO_4 1 M
$Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$	+1.25	0.77 en HCl 1 M
Estaño		
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	−0.136	−0.16 en $HClO_4$ 1 M
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0.154	0.14 en HCl 1 M
Titanio		
$Ti^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{2+}$	−0.369	
$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	+0.099	0.04 en H_2SO_4 1 M
Uranio		
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	+0.334	
Vanadio		
$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$	−0.255	
$VO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	+0.337	
$V(OH)_4^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons VO^{2+} + 3H_2O$	+1.00	1.02 en HCl, $HClO_4$ 1 M
Zinc		
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	−0.763	

***G. Milazzo, S. Caroli y V. K. Sharma, *Tables of Standard Electrode Potentials,* Londres: Wiley, 1978.**
E. H. Swift y E. A. Butler, *Quantitative Measurements and Chemical Equilibria*, Nueva York: Freeman, 1972.
Estos potenciales son hipotéticos debido a que corresponden a disoluciones de Br_2 y I_2 0.100 M. Las solubilidades de estos dos compuestos a 25 ºC son de 0.18 M y 0.0020 M, respectivamente. En disoluciones saturadas que contienen un exceso de $Br_2(l)$ o $I_2(s)$, se deben utilizar los potenciales estándar para la semirreacción $Br_2(l) + 2e^-$ $2Br^-$ o $I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$. En contraste, a concentraciones de Br_2 y I_2 menores a la saturación, estos potenciales de electrodos hipotéticos deben ser utilizados.

Apéndice 6

Uso de números exponenciales y logaritmos

Con frecuencia, los científicos encuentran necesario y conveniente utilizar la notación exponencial para expresar datos numéricos. A continuación se presenta una breve revisión de este tipo de notación.

A6A NOTACIÓN EXPONENCIAL

Un exponente se utiliza para describir el proceso de multiplicación o división repetida. Por ejemplo, 3^5 significa

$$3 \times 3 \times 3 \times 3 \times 3 = 3^5 = 243$$

La potencia 5 es el exponente del número (o base) 3; por lo tanto, 3 elevado a la quinta potencia es igual a 243.

Un exponente negativo representa división repetida. Por ejemplo, 3^{-5} significa

$$\frac{1}{3} \times \frac{1}{3} \times \frac{1}{3} \times \frac{1}{3} \times \frac{1}{3} = \frac{1}{3^5} = 3^{-5} = 0.00412$$

Observe que cambiar el signo del exponente arroja el *recíproco* del número; esto es,

$$3^{-5} = \frac{1}{3^5} = \frac{1}{243} = 0.00412$$

Un número elevado a la primera potencia es el mismo número, y cualquier número elevado a la potencia cero tiene un valor de 1. Por ejemplo,

$$4^1 = 4$$
$$4^0 = 1$$
$$67^0 = 1$$

A6A.1 Exponentes fraccionarios

Un exponente fraccionario simboliza el proceso de extraer la raíz de un número. La raíz quinta de 243 es 3; este proceso se expresa de manera exponencial como

$$(243)^{1/5} = 3$$

Otros ejemplos son:

$$25^{1/2} = 5$$

$$25^{-1/2} = \frac{1}{25^{1/2}} = \frac{1}{5}$$

A6A.2 Combinación de números exponenciales en la multiplicación y división

La multiplicación y división de números exponenciales que tienen la misma base se consigue sumando o restando los exponentes. Por ejemplo,

$$3^3 \times 3^2 = (3 \times 3 \times 3)(3 \times 3) = 3^{(3+2)} = 3^5 = 243$$

$$3^4 \times 3^{-2} \times 3^0 = (3 \times 3 \times 3 \times 3)\left(\frac{1}{3} \times \frac{1}{3}\right) \times 1 = 3^{(4-2+0)} = 3^2 = 9$$

$$\frac{5^4}{5^2} = \frac{5 \times 5 \times 5 \times 5}{5 \times 5} = 5^{(4-2)} = 5^2 = 25$$

$$\frac{2^3}{2^{-1}} = \frac{(2 \times 2 \times 2)}{1/2} = 2^4 = 16$$

En la última ecuación, el exponente está dado por la siguiente relación

$$3 - (-1) = 3 + 1 = 4$$

A6A.3 Extracción de la raíz de un número exponencial

Para obtener la raíz de un número exponencial, el exponente se divide entre la raíz deseada. Por lo tanto,

$$(5^4)^{1/2} = (5 \times 5 \times 5 \times 5)^{1/2} = 5^{(4/2)} = 5^2 = 25$$

$$(10^{-8})^{1/4} = 10^{(-8/4)} = 10^{-2}$$

$$(10^9)^{1/2} = 10^{(9/2)} = 10^{4.5}$$

A6B USO DE EXPONENTES EN NOTACIÓN CIENTÍFICA

A veces los científicos y los ingenieros necesitan utilizar números muy largos o muy pequeños para los cuales la notación decimal ordinaria es extraña o imposible. Por ejemplo, expresar el número de Avogadro en notación decimal requeriría 21 ceros después del número 602. En la notación científica, el número se escribe como un múltiplo de dos números, uno expresado en notación decimal y el otro como potencia de 10. Por lo tanto, el número de Avogadro se escribe como 6.02 × 1023. Otros ejemplos son

$$4.32 \times 10^3 = 4.32 \times 10 \times 10 \times 10 = 4320$$

$$4.32 \times 10^{-3} = 4.32 \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} = 0.00432$$

$$0.002002 = 2.002 \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} = 2.002 \times 10^{-3}$$

$$375 = 3.75 \times 10 \times 10 = 3.75 \times 10^2$$

La notación científica para un número se puede expresar en muchas otras formas equivalentes. Por lo tanto,

$$4.32 \times 10^3 = 43.2 \times 10^2 = 432 \times 10^1 = 0.432 \times 10^4 = 0.0432 \times 10^5$$

El número en el exponente es igual al número de lugares que se debe recorrer el punto decimal para convertir un número de notación científica a notación decimal pura. El punto se

recorre a la derecha si el exponente es positivo y a la izquierda si es negativo. El proceso se invierte cuando los números se convierten a notación científica.

A6C OPERACIONES ARITMÉTICAS CON NOTACIÓN CIENTÍFICA

La notación científica es útil para prevenir errores decimales en los cálculos aritméticos. Algunos ejemplos de esto se presentan a continuación.

A6C.1 Multiplicación

En este ejemplo, las partes decimales de los números se multiplican y los exponentes se suman. Por lo tanto,

$$\begin{aligned} 420{,}000 \times 0.0300 &= (4.20 \times 10^{5})(3.00 \times 10^{-2}) \\ &= 12.60 \times 10^{3} = 1.26 \times 10^{4} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 0.0060 \times 0.000020 &= 6.0 \times 10^{-3} \times 2.0 \times 10^{-5} \\ &= 12 \times 10^{-8} = 1.2 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

A6C.2 División

Con la división, las partes decimales de los números se dividen; el exponente en el denominador se resta del exponente en el numerador. Por ejemplo,

$$\frac{0.015}{5000} = \frac{15 \times 10^{-3}}{5.0 \times 10^{3}} = 3.0 \times 10^{-6}$$

A6C.3 Adición y sustracción

La adición o sustracción en notación científica requiere que todos los números que se van a sumar o a sustraer se expresen en una potencia común de 10. Las partes decimales se suman o sustraen posteriormente, como es apropiado. Por lo tanto,

$$\begin{aligned} &2.00 \times 10^{-11} + 4.00 \times 10^{-12} - 3.00 \times 10^{-10} \\ &\qquad = 2.00 \times 10^{-11} + 0.400 \times 10^{-11} - 30.0 \times 10^{-11} \\ &\qquad = -27.6 \times 10^{-11} = -2.76 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

A6C.4 Elevar un número escrito en notación exponencial a una potencia

Cada parte del número se eleva a la potencia por separado. Por ejemplo,

$$\begin{aligned} (2 \times 10^{-3})^{4} &= (2.0)^{4} \times (10^{-3})^{4} = 16 \times 10^{-(3\times 4)} \\ &= 16 \times 10^{-12} = 1.6 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

A6C.5 Extracción de la raíz de un número escrito en notación exponencial

El número se escribe de tal manera que el exponente de 10 es divisible entre la raíz. Por lo tanto,

$$\begin{aligned} (4.0 \times 10^{-5})^{1/3} &= \sqrt[3]{40 \times 10^{-6}} = \sqrt[3]{40} \times \sqrt[3]{10^{-6}} \\ &= 3.4 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

A6D LOGARITMOS

En esta descripción, se da por hecho que usted cuenta con una calculadora electrónica para calcular los logaritmos y los antilogaritmos de los números. (La tecla para la función de

antilogaritmo en la mayoría de las calculadoras se designa como 10^x.) Sin embargo, es necesario entender qué es un logaritmo, así como algunas de sus propiedades. La siguiente descripción incluye dicha información.

Un logaritmo (o log) de un número es la potencia a la que una base (usualmente 10) debe ser elevada para producir el número deseado. Así, un logaritmo es un exponente de la base 10. A partir de la explicación de los números exponenciales, se puede llegar a las siguientes conclusiones con respecto a los logaritmos:

1. El logaritmo de un producto es la suma de los logaritmos de los números individuales en el producto.

$$\log (100 \times 1000) = \log 10^2 + \log 10^3 = 2 + 3 = 5$$

2. El logaritmo de un cociente es la diferencia entre los logaritmos de los números individuales.

$$\log (100/1000) = \log 10^2 - \log 10^3 = 2 - 3 = -1$$

3. El logaritmo de un número elevado a alguna potencia es el logaritmo del número multiplicado por dicha potencia.

$$\log (1000)^2 = 2 \times \log 10^3 = 2 \times 3 = 6$$
$$\log (0.01)^6 = 6 \times \log 10^{-2} = 6 \times (-2) = -12$$

4. El logaritmo de la raíz de un número es el logaritmo de ese número dividido entre la raíz.

$$\log (1000)^{1/3} = \frac{1}{3} \times \log 10^3 = \frac{1}{3} \times 3 = 1$$

Los siguientes ejemplos ilustran las afirmaciones anteriores:

$$\log 40 \times 10^{20} = \log 4.0 \times 10^{21} = \log 4.0 + \log 10^{21}$$
$$= 0.60 + 21 = 21.60$$
$$\log 2.0 \times 10^{-6} = \log 2.0 + \log 10^{-6} = 0.30 + (-6) = -5.70$$

Para algunos propósitos, es útil omitir el paso de la sustracción del último ejemplo y dar el logaritmo como un número entero *negativo* y un número decimal *positivo*; es decir,

$$\log 2.0 \times 10^{-6} = \log 2.0 + \log 10^{-6} = \bar{6}.30$$

Los últimos dos ejemplos demuestran que el logaritmo de un número es la suma de dos partes, una *característica* ubicada del lado izquierdo del punto decimal y una *mantisa* ubicada del lado derecho. La característica es el logaritmo de 10 elevado a una potencia y sirve para indicar el lugar que ocupa el punto decimal en el número original cuando éste se expresa en notación decimal. La mantisa es el logaritmo de un número entre 0.00 y 9.99… Observe que la mantisa *siempre es positiva*. Por lo tanto, en el último ejemplo la característica es -6 y la mantisa es $+0.30$.

Apéndice 7

Cálculos volumétricos utilizando normalidad y peso equivalente

La **normalidad** de una solución expresa el número de equivalentes de soluto contenidos en 1 L de solución o el número de miliequivalentes en 1 mL. El equivalente y el miliequivalente, al igual que el mol y el milimol, son unidades que se utilizan para describir la cantidad de una especie química. Sin embargo, el equivalente y el miliequivalente se definen de tal manera que es posible establecer que, en el punto de equivalencia de *cualquier* titulación,

$$\text{Núm. meq analito presente} = \text{núm. meq reactivo estándar añadido} \qquad \text{(A7.1)}$$

O

$$\text{Núm. eq. analito presente} = \text{núm. eq. reactivo estándar añadido} \qquad \text{(A7.2)}$$

Como resultado de esta equivalencia, las relaciones estequiométricas como las que se describen en la sección 13C.3 no necesitan deducirse cada vez que se realizan cálculos volumétricos. En lugar de ello, se toma en cuenta la estequiometría de acuerdo con la definición de peso equivalente o peso miliequivalente.

A7A DEFINICIONES DE EQUIVALENTE Y MILIEQUIVALENTE

A diferencia del mol, la cantidad de sustancia contenida en un equivalente puede variar de reacción a reacción. En consecuencia, el peso de un equivalente de un compuesto nunca puede calcularse *sin referirse a una reacción química* en la que participa el compuesto, ya sea directa o indirectamente. De manera similar, la normalidad de una disolución nunca puede especificarse *sin conocer cómo se va a utilizar la disolución.*

A7A.1 Pesos equivalentes en reacciones de neutralización

Un peso equivalente de una sustancia que participa en una reacción de neutralización es la cantidad de sustancia (molécula, ion o par iónico como el NaOH) que reacciona con o proporciona 1 mol de iones hidrógeno *en dicha reacción*.[1] Un miliequivalente es 1/1000 de un equivalente.

La relación entre el peso equivalente (peq) y la masa molar ($\mathcal{M}$) es directa para ácidos o bases fuertes y para otros ácidos o bases que contienen un solo hidrógeno reactivo o ion hidróxido. Por ejemplo, los pesos equivalentes del hidróxido de potasio, el ácido clorhídrico y el ácido acético son iguales a sus masas molares debido a que cada uno tiene un solo ion hidrógeno o hidróxido reactivo. El hidróxido de bario, que contiene dos iones hidróxido idénticos,

❮ Una vez más, se utiliza el término *peso* cuando lo que realmente significa es *masa*. El término *peso equivalente* está tan arraigado en la literatura y el vocabulario de la química que se mantiene el término en esta descripción.

[1] La IUPAC define una entidad equivalente en correspondencia a la transferencia de un ion H^+ en una reacción de neutralización, a la transferencia de un electrón en una reacción redox, o a una magnitud de número de carga igual a 1 en iones. Ejemplos: $1/2H_2SO_4$, $1/5KMNO_4$, $1/3Fe^{3+}$. DOI:10.1351/goldbook.E02192.

reacciona con dos iones hidrógeno en cualquier reacción ácido/base, por lo que su peso equivalente es un medio de su masa molar:

$$\text{peq Ba(OH)}_2 = \frac{\mathcal{M}_{Ba(OH)_2}}{2}$$

La situación se vuelve mucho más compleja para los ácidos o bases que contienen dos o más iones hidrógeno o hidróxido reactivos con diferentes tendencias a disociarse. Con ciertos indicadores, por ejemplo, únicamente se titula el primero de tres protones en el ácido fosfórico:

$$H_3PO_4 + OH^- \rightarrow H_2PO_4^- + H_2O$$

Con otros indicadores determinados, un cambio de color ocurre únicamente después de que han reaccionado dos iones hidrógeno:

$$H_3PO_4 + 2OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + 2H_2O$$

Para una titulación que involucra a la primera reacción, el peso equivalente del ácido fosfórico es igual a su masa molar; para la segunda, el peso equivalente es un medio de la masa molar. (Debido a que no es práctico titular el tercer protón, generalmente no se encuentra un peso equivalente que sea de un tercio de la masa molar para el H_3PO_4). Si no se sabe cuál de estas reacciones está involucrada, *no se puede hacer* una definición exacta del peso equivalente del ácido fosfórico.

A7A.2 Pesos equivalentes en reacciones de óxido/reducción

El peso equivalente de una sustancia que participa en una reacción de óxido/reducción es la cantidad que de manera directa o indirecta produce o consume 1 mol de electrones. El valor numérico para el peso equivalente se establece convencionalmente dividiendo la masa molar de la sustancia de interés entre el número de oxidación asociado con esta reacción. Como ejemplo, considere la oxidación del ion oxalato por el ion permanganato:

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^+ + 8H_2O \qquad \text{(A7.3)}$$

En esta reacción, el cambio en el número de oxidación del manganeso es 5 debido a que el elemento pasa del estado +7 al estado +2. Los pesos equivalentes del MnO_4^- y del Mn^{2+} son, por lo tanto, la quinta parte de sus masas molares. Cada átomo de carbono del ion oxalato se oxida del estado +3 al estado +4, llevando a la producción de dos electrones por estas especies. De este modo, el peso equivalente del oxalato de sodio es igual a la mitad de su masa molar. También es posible asignar un peso equivalente al dióxido de carbono que se produce en esta reacción. Dado que la molécula contiene un solo átomo de carbono, y dado que el carbono experimenta un cambio de 1 en su número de oxidación, la masa molar y el peso equivalente de ambos son idénticos.

Es importante destacar que al evaluar el peso equivalente de una sustancia *solo se considera su cambio en el número de oxidación* durante la titulación. Por ejemplo, suponga que el contenido de manganeso en una muestra que contiene Mn_2O_3 se va a determinar por medio de una titulación basada en la reacción mostrada en la ecuación A7.3. El hecho de que el manganeso en el Mn_2O_3 tenga un número de oxidación de +3 no interviene en la determinación del peso equivalente.

Es decir, se debe asumir que mediante un tratamiento adecuado, todo el manganeso se oxida al estado +7 antes de iniciar la titulación. Cada manganeso del Mn_2O_3 se reduce entonces del estado +7 al estado +2 durante la titulación. Así, el peso equivalente es la masa molar del Mn_2O_3 dividida entre 2 × 5 = 10.

Igual que en las reacciones de neutralización, el peso equivalente para un agente oxidante o reductor dado no varía. El permanganato de potasio, por ejemplo, reacciona bajo ciertas condiciones para producir MnO_2:

$$MnO_4^- + 3e^- + 2H_2O \rightarrow MnO_2(s) + 4OH^-$$

El cambio en el estado de oxidación del manganeso en esta reacción es de +7 a +4, y el peso equivalente del permanganato de potasio ahora es igual a su masa molar dividida entre 3 (en lugar de 5, como en el ejemplo anterior).

A7A.3 Pesos equivalentes en reacciones de precipitación y formación de complejos

El peso equivalente de una sustancia que participa en una reacción de precipitación o de formación de complejo es el peso que reacciona con o proporciona un mol del catión *reactivo* si es univalente, medio mol más si es bivalente, un tercio de mol más si es trivalente, y así sucesivamente. Es importante notar que el catión al que se refiere esta definición siempre es *el catión directamente involucrado en la reacción analítica*, y no necesariamente el catión contenido en el compuesto cuyo peso equivalente se está definiendo.

EJEMPLO A7.1

Defina los pesos equivalentes para el $AlCl_3$ y el BiOCl si los dos compuestos se determinan por medio de una titulación con $AgNO_3$:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$$

Solución

En este ejemplo, el peso equivalente se basa en el número de moles de *iones plata* involucrados en la titulación de cada compuesto. Dado que 1 mol de Ag^+ reacciona con 1 mol de Cl^- que proviene de un tercio de mol de $AlCl_3$, se puede escribir

$$\text{peq AlCl}_3 = \frac{\mathcal{M}_{AlCl_3}}{3}$$

Dado que cada mol de BiOCl reacciona únicamente con 1 ion de Ag^+

$$\text{peq BiOCl} = \frac{\mathcal{M}_{BiOCl}}{1}$$

Observe que el hecho de que el Bi^{3+} (o Al^{3+}) sea trivalente no se toma en cuenta debido a que la definición está basada en *el catión que participa en la titulación*: Ag^+.

A7B DEFINICIÓN DE NORMALIDAD

La normalidad, c_N, de una disolución es el número de miliequivalentes de soluto contenidos en 1 mL de solución o el número de equivalentes contenidos en 1L. Por lo tanto, una disolución de ácido clorhídrico 0.20 N contiene 0.20 meq de HCl en cada mililitro de solución o 0.20 eq en cada litro.

La concentración normal de una disolución se define por ecuaciones anáogas a la ecuación 4.2. En consecuencia, para una disolución de la especie A, la normalidad $c_{N(A)}$ está dada por las ecuaciones

$$c_{N(A)} = \frac{\text{núm. meq A}}{\text{núm. mL disolución}} \tag{A7.4}$$

$$c_{N(A)} = \frac{\text{núm. eq A}}{\text{núm. L disolución}} \tag{A7.5}$$

A7C ALGUNAS RELACIONES ALGEBRAICAS ÚTILES

Dos pares de ecuaciones algebraicas, análogas a las ecuaciones 13.1 y 13.2, así como a la ecuación 13.3 y 13.4 del capítulo 13, aplican cuando se utilizan concentraciones normales

$$\text{cantidad de A} = \text{núm. meq A} = \frac{\text{masa A (g)}}{\text{mpeq A (g/meq)}} \tag{A7.6}$$

$$\text{cantidad de A} = \text{núm. eq A} = \frac{\text{masa A (g)}}{\text{peq A (g/eq)}} \tag{A7.7}$$

$$\text{cantidad de A} = \text{núm. meq A} = V\text{(mL)} \times c_{N(A)}\text{(peq/mL)} \tag{A7.8}$$

$$\text{cantidad de A} = \text{núm. eq A} = V\text{(L)} \times c_{N(A)}\text{(eq/L)} \tag{A7.9}$$

A7D CÁLCULO DE LA NORMALIDAD DE DISOLUCIONES ESTÁNDAR

El ejemplo A7.2 muestra cómo se puede calcular la normalidad de una disolución estándar a partir de los datos de su preparación.

EJEMPLO A7.2

Describa la preparación de 5.000 L de Na_2CO_3 0.1000 N (105.99 g/mol) a partir de un estándar primario sólido, asumiendo que la disolución que se va a utilizar para las titulaciones en las que la reacción es

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2$$

Solución

Aplicando la ecuación A7.9, se obtiene

$$\text{cantidad de } Na_2CO_3 = V\,\text{soln (L)} \times c_{N(Na_2CO_3)}\text{(eq/L)}$$

$$= 5.000 \text{ L} \times 0.1000 \text{ eq/L} = 0.5000 \text{ eq } Na_2CO_3$$

Al reordenar la ecuación A7.7, se obtiene

$$\text{masa de } Na_2CO_3 = \text{núm. eq } Na_2CO_3 \times \text{peq } Na_2CO_3$$

Pero cada mol de compuesto contiene 2 eq de Na_2CO_3; por lo tanto,

$$\text{masa de } Na_2CO_3 = 0.5000 \text{ eq } Na_2CO_3 \times \frac{105.99 \text{ g } Na_2CO_3}{2 \text{ eq } Na_2CO_3} = 26.50 \text{ g}$$

En consecuencia, hay que disolver 26.50 g y diluirlos a 5.000 L.

Observe que cuando el ion carbonato reacciona con dos protones, el peso de carbonato de sodio necesario para preparar una disolución 0.10 N es exactamente la mitad de la que se requiere para preparar una disolución 0.10 M.

A7E TRATAMIENTO DE DATOS DE TITULACIÓN CON NORMALIDADES

A7E.1 Cálculo de normalidades a partir de datos de titulación

En los ejemplos A7.3 y A7.4 se muestra cómo se puede calcular la normalidad a partir de los datos de estandarización. Observe que estos ejemplos son similares a los ejemplos 13.4 y 13.5 del capítulo 13.

EJEMPLO A7.3

Exactamente 50.00 mL de una disolución de HCl necesitaron 29.71 mL de $Ba(OH)_2$ 0.03926 N para dar un punto final con el indicador verde de bromocresol. Calcule la normalidad del HCl.

Observe que la molaridad del $Ba(OH)_2$ es la mitad de su normalidad. Es decir,

$$c_{Ba(OH)_2} = 0.03926 \frac{\cancel{\text{meq}}}{\text{mL}} \times \frac{1 \text{ mmol}}{2 \cancel{\text{ meq}}} = 0.01963 \text{ M}$$

Solución

Dado que estos cálculos están basados en el miliequivalente, se escribe

$$\text{núm. meq HCl} = \text{núm. meq } Ba(OH)_2$$

El número de miliequivalentes de estándar se obtiene sustituyendo en la ecuación A7.8:

$$\text{cantidad de } Ba(OH)_2 = 29.71 \cancel{\text{ mL } Ba(OH)_2} \times 0.03926 \frac{\text{meq } Ba(OH)_2}{\cancel{\text{mL } Ba(OH)_2}}$$

Para obtener el número de miliequivalentes de HCl, se escribe

$$\text{cantidad de HCl} = (29.71 \times 0.03926) \cancel{\text{ meq } Ba(OH)_2} \times \frac{1 \text{ meq HCl}}{1 \cancel{\text{ meq } Ba(OH)_2}}$$

(continúa)

Igualando este resultado con la ecuación A7.8, se obtiene

$$\text{cantidad de HCl} = 50.00 \text{ mL} \times c_{N(HCl)}$$
$$= (29.71 \times 0.03926 \times 1) \text{ meq HCl}$$
$$c_{N(HCl)} = \frac{(29.71 \times 0.03926 \times 1) \text{ meq HCl}}{50.00 \text{ mL HCl}} = 0.02333 \text{ N}$$

EJEMPLO A7.4

Una muestra de 0.2121 g de $Na_2C_2O_4$ puro (234.00 g/mol) se tituló con 43.31 mL de $KMnO_4$. ¿Cuál es la normalidad de la disolución de $KMnO_4$? La reacción química es

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

Solución

Por definición, en el punto de equivalencia de la titulación,

$$\text{núm. meq } Na_2C_2O_4 = \text{núm. meq } KMnO_4$$

Sustituyendo las ecuaciones A7.8 y A7.9 en esta relación, se obtiene

$$V_{KMnO_4} \times c_{N(KMnO_4)} = \frac{\text{masa de } Na_2C_2O_4 \text{ (g)}}{\text{mpeq } Na_2C_2O_4 \text{ (g/meq)}}$$

$$43.31 \text{ mL } KMnO_4 \times c_{N(KMnO_4)} = \frac{0.2121 \text{ g } Na_2C_2O_4}{0.13400 \text{ g } Na_2C_2O_4/2 \text{ meq}}$$

$$c_{N(KMnO_4)} = \frac{0.2121 \text{ g } Na_2C_2O_4}{43.31 \text{ mL } KMnO_4 \times 0.1340 \text{ g } Na_2C_2O_4/2 \text{ meq}}$$
$$= 0.073093 \text{ meq/mL } KMnO_4 = 0.07309 \text{ N}$$

Observe que la mitad de la normalidad encontrada es igual a cinco veces la concentración molar calculada en el ejemplo 13.5.

A7E.2 Calculo de la cantidad de analito a partir de datos de titulación

Los siguientes ejemplos ilustran la manera en que se puede calcular la concentración de analito cuando están involucradas las normalidades. Note que el ejemplo A7.5 es similar al ejemplo 13.6 del capítulo 13.

EJEMPLO A7.5

Una muestra de 0.8040 g de una mena de hierro se disolvió en ácido. El hierro se redujo entonces a Fe^{2+} y se tituló con 47.22 mL de $KMnO_4$ 0.1121 N (0.02242 M). Calcule los resultados de este análisis en términos de *a)* porcentaje de Fe (58.87 g/mol) y *b)* porcentaje de Fe_3O_4 (231.54 g/mol). La reacción del analito con el reactivo se describe mediante la ecuación

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Solución

a) En el punto de equivalencia, se sabe que

$$\text{núm. meq } KMnO_4 = \text{núm. meq } Fe^{2+} = \text{núm. meq } Fe_3O_4$$

Al sustituir las ecuaciones A7.8 y A7.6 se obtiene

$$V_{KMnO_4}(\cancel{mL}) \times c_{N(KMnO_4)}(\text{meq}/\cancel{mL}) = \frac{\text{masa de } Fe^{2+}\,(\cancel{g})}{\text{mpeq } Fe^{2+}\,(\cancel{g}/\text{meq})}$$

Al sustituir los datos numéricos en esta ecuación y reordenar, se obtiene

$$\text{masa de } Fe^{2+} = 47.22 \cancel{\text{ mL } KMnO_4} \times 0.1121 \frac{\cancel{\text{meq}}}{\cancel{\text{mL } KMnO_4}} \times \frac{0.055847 \text{ g}}{1 \cancel{\text{ meq}}}$$

Observe que el peso miliequivalente del Fe^{2+} es igual a su masa milimolar. El porcentaje de fierro es

$$\text{porcentaje de } Fe^{2+} = \frac{(47.22 \times 0.1121 \times 0.055847) \text{ g } Fe^{2+}}{0.8040 \text{ g muestra}} \times 100\%$$

$$= 36.77\%$$

b) En este inciso

$$\text{núm. meq } KMnO_4 = \text{núm. meq } Fe_3O_4$$

y

$$V_{KMnO_4}(\cancel{mL}) \times c_{N(KMnO_4)}(\text{meq}/\cancel{mL}) = \frac{\text{masa de } Fe_3O_4\,(\cancel{g})}{\text{mpeq } Fe_3O_4\,(\cancel{g}/\text{meq})}$$

Al sustituir los datos numéricos y reordenar, se obtiene

$$\text{masa de } Fe_3O_4 = 47.22 \cancel{\text{ mL}} \times 0.1121 \frac{\cancel{\text{meq}}}{\cancel{\text{mL}}} \times 0.23154 \frac{\text{g } Fe_3O_4}{3 \cancel{\text{ meq}}}$$

Note que el peso miliequivalente del Fe_3O_4 es un tercio de su masa milimolar debido a que cada Fe^{2+} sufre un cambio de un solo electrón y el compuesto se convierte en $3Fe^{2+}$ antes de la titulación. El porcentaje de Fe_3O_4 es entonces

$$\text{porcentaje de } Fe_3O_4 = \frac{(47.22 \times 0.1121 \times 0.23154/3) \text{ g } Fe_3O_4}{0.8040 \text{ g muestra}} \times 100\%$$

$$= 50.81\%$$

Note que las respuestas de este ejemplo son idénticas a las del ejemplo 13.6.

EJEMPLO A7.6

Una muestra de 0.4755 g que contiene $(NH_4)_2C_2O_4$ y compuestos inertes se disolvió en agua y se alcalinizó con KOH. El NH_3 liberado se destiló sobre 50.0 mL de H_2SO_4 0.1007 N (0.1214 M). El exceso de ácido se tituló por retroceso con 11.3 mL de NaOH 0.1214 N. Calcule el porcentaje de N (14.007 g/mol) y de $(NH_4)_2C_2O_4$ (124.10 g/mol) en la muestra.

Solución

En el punto de equivalencia, el número de miliequivalentes de ácido y de base es igual. Sin embargo, en esta valoración hay dos bases implicadas, el NaOH y el NH_3. Por lo tanto,

$$\text{núm. meq } H_2SO_4 = \text{núm. meq } NH_3 + \text{núm. meq NaOH}$$

Después de reordenar, se obtiene

$$\text{núm. meq } NH_3 = \text{núm. meq N} = \text{núm. meq } H_2SO_4 - \text{núm. meq NaOH}$$

Al sustituir las ecuaciones A7.6 y A7.8 para el número de miliequivalentes de N y de H_2SO_4, respectivamente, se obtiene

$$\frac{\text{masa de N(g)}}{\text{mpeq N (g/meq)}} = 50.00 \text{ mL } H_2SO_4 \times 0.1007 \frac{\text{meq}}{\text{mL } H_2SO_4} - 11.13 \text{ mL NaOH} \times 0.1214 \frac{\text{meq}}{\text{mL NaOH}}$$

$$\text{masa de N} = (50.00 \times 0.1007 - 11.13 \times 0.1214) \text{ meq} \times 0.014007 \text{ g N/meq}$$

$$\text{porcentaje N} = \frac{(50.00 \times 0.1007 - 11.13 \times 0.1214) \times 0.014007 \text{ g N}}{0.4755 \text{ g muestra}} \times 100\%$$

$$= 10.85\%$$

El número de miliequivalentes de $(NH_4)_2C_2O_4$ es igual al número de miliequivalentes de NH_3 y N, pero el peso miliequivalente de $(NH_4)_2C_2O_4$ es igual a la mitad de su masa molar. Por lo tanto,

$$\text{masa de } (NH_4)_2C_2O_4 = (50.00 \times 0.1007 - 11.13 \times 0.1214) \text{ meq} \times 0.12410 \text{ g/2 meq}$$

$$\text{porcentaje } (NH_4)_2C_2O_4 = \frac{(50.00 \times 0.1007 - 11.13 \times 0.1214) \times 0.06205 \text{ g}(NH_4)_2C_2O_4}{0.4755 \text{ g muestra}} \times 100\%$$

$$= 48.07\%$$

Apéndice 8

Compuestos recomendados para la preparación de disoluciones estándar de algunos elementos comunes*

Elemento	Compuesto	Masa molar	Disolvente[†]	Notas
Aluminio	Al metal	26.9815386	HCl caliente dil	a
Antimonio	$KSbOC_4H_4O_6 \cdot H_2O$	333.94	H_2O	c
Arsénico	As_2O_3	197.840	dil HCl	i,b,d
Bario	$BaCO_3$	197.335	dil HCl	
Bismuto	Bi_2O_3	465.958	HNO_3	
Boro	H_3BO_3	61.83	H_2O	d,e
Bromo	KBr	119.002	H_2O	a
Cadmio	CdO	128.410	HNO_3	
Calcio	$CaCO_3$	100.086	dil HCl	i
Cerio	$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	548.218	H_2SO_4	
Cromo	$K_2Cr_2O_7$	294.185	H_2O	i,d
Cobalto	Co metal	58.933195	HNO_3	a
Cobre	Cu metal	63.546	dil HNO_3	a
Flúor	NaF	41.9881725	H_2O	b
Yodo	KIO_3	214.000	H_2O	i
Hierro	Fe metal	55.845	HCl, caliente	a
Lantano	La_2O_3	325.808	HCl, caliente	f
Plomo	$Pb(NO_3)_2$	331.2	H_2O	a
Litio	Li_2CO_3	73.89	HCl	a
Magnesio	MgO	40.304	HCl	
Manganeso	$MnSO_4 \cdot H_2O$	169.01	H_2O	g
Mercurio	$HgCl_2$	271.49	H_2O	b
Molibdeno	MoO_3	143.96	1 M NaOH	
Níquel	Ni metal	58.6934	HNO_3, caliente	a
Fósforo	KH_2PO_4	136.09	H_2O	
Potasio	KCl	74.55	H_2O	a
	$KHC_8H_4O_4$	204.22	H_2O	i,d
	$K_2Cr_2O_7$	294.182	H_2O	i,d
Silicio	Si metal	28.085	NaOH, concd	
	SiO_2	60.083	HF	j
Plata	$AgNO_3$	169.872	H_2O	a
Sodio	NaCl	58.44	H_2O	i
	$Na_2C_2O_4$	133.998	H_2O	i,d
Estroncio	$SrCO_3$	147.63	HCl	a
Azufre	K_2SO_4	174.25	H_2O	
Estaño	Sn metal	118.71	HCl	

(continúa)

Elemento	Compuesto	Masa molar	Disolvente[†]	Notas
Titanio	Ti metal	47.867	H_2SO_4; 1 : 1	a
Tungsteno	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	329.85	H_2O	h
Uranio	U_3O_8	842.079	HNO_3	d
Vanadio	V_2O_5	181.878	HCl, caliente	
Zinc	ZnO	81.38	HCl	a

***Los datos en esta tabla fueron tomados de la lista completa propuesta por B. W. Smith y M.L. Parsons, *J. Chem, Educ.,* 1973, 50, 679, DOI:10.1021/ed050p679. A menos que se especifique lo contrario, los compuestos deben secarse a 110 °C hasta alcanzar peso constante.**
A menos que se especifique lo contrario, los ácidos son concentrados y de grado analítico.
[a]Se ajusta bien a los criterios enlistados en la sección 13A.2 y se aproxima a la calidad de estándar primario.
[b]Muy toxico.
[c]Pierde ½H_2O a 110 °C. Después del secado, la masa molar = 324.92. El compuesto seco debe ser pesado rápidamente después de sacarlo del desecador.
[e]El H_3BO_3 debe pesarse directamente en la botella. Pierde 1 mol de H_2O a 110 °C y es difícil de secar hasta peso constante.
[f]Absorbe CO_2 y H_2O. Debe quemarse inmediatamente antes de usarlo.
[g]Puede secarse a 110 °C sin pérdidas de agua.
[h]Pierde dos moléculas de agua a 110 °C. Masa molar = 239.82. Manténgase en el desecador después del secado.
[i]Estándar primario.
[j]HF es altamente tóxico y disuelve el vidrio.

Apéndice 9

Deducción de las ecuaciones de propagación de errores

En este apéndice se deducirán algunas ecuaciones que permiten hacer cálculos de desviación estándar de los resultados a partir de diferentes cálculos aritméticos.

A9.A PROPAGACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LAS MEDICIONES

El resultado que se calcula en un análisis típico generalmente requiere datos de varias mediciones experimentales independientes, cada una de las cuales está sujeta a una incertidumbre aleatoria que contribuye al error aleatorio neto del resultado final. Para demostrar cómo afectan dichas incertidumbres al resultado en un análisis, se va a suponer que un resultado y depende de las variables experimentales a, b, c, …, cada una de las cuales fluctúa en forma independiente y aleatoria. Por lo tanto, y es una función de a, b, c, …, y se puede escribir:

$$y = f(a, b, c, \ldots) \tag{A9.1}$$

La incertidumbre dy_i generalmente está dada en términos de la desviación de la media $(y_i\text{-}y)$, que dependerá de la magnitud y del signo de las correspondientes incertidumbres da_i, db_i, dc_i, …. Entonces,

$$dy_i = (y_i - \bar{y}) = f(da_i, db_i, dc_i, \ldots)$$

La incertidumbre en dy_i en función de las incertidumbres en a, b, c, … se puede deducir sacando los diferenciales totales en la ecuación A9.1. Es decir,

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)_{b,c,\ldots} da + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)_{a,c,\ldots} db + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)_{a,b,\ldots} dc + \tag{A9.2}$$

Para desarrollar una relación entre la desviación estándar de y y la desviación estándar de a, b, y c para N réplicas de la media, se utilizará la ecuación 6.4 (p. 103), lo cual requiere elevar al cuadrado la ecuación A9.2, sumar desde $i = 0$ hasta $i = N$, dividir entre $N - 1$, y obtener la raíz cuadrada del resultado. El cuadrado de la ecuación A9.2 toma la forma

$$(dy)^2 = \left[\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)_{b,c,\ldots} da + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)_{a,c,\ldots} db + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)_{a,b,,\ldots} dc + \ldots\right]^2 \tag{A9.3}$$

Ahora, la ecuación se debe sumar entre los límites de $i = 1$ a $i = N$.

Al elevar al cuadrado la ecuación A9.2 se generan dos tipos de términos en el lado derecho de la ecuación: 1) términos cuadrados y 2) términos cruzados. Los términos cuadrados toman la forma

$$\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 da^2, \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 db^2, \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 dc^2, \ldots$$

Los términos cuadrados siempre son positivos; por lo tanto, *nunca* se cancelan al sumarlos. Por el contrario, los términos cruzados pueden tener signo positivo o negativo. Algunos ejemplos son

$$\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)\left(\frac{\partial y}{\partial b}\right) dadb, \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)\left(\frac{\partial y}{\partial c}\right) dadc, \ldots$$

Si da, db y dc representan *incertidumbres aleatorias* e *independientes*, algunos de los términos cruzados serán negativos y otros positivos. Por lo tanto, *la suma de todos esos términos debe aproximarse a cero,* especialmente si N es grande.

Como resultado de la tendencia de los términos cruzados a anularse, se puede asumir que la sumatoria de la ecuación A9.3 desde $i=0$ a $i = N$ está compuesta exclusivamente por términos cuadrados. Esta sumatoria toma entonces la forma

$$(dy_i)^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 \Sigma\,(da_i)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 \Sigma\,(db_i)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 \Sigma\,(dc_i)^2 + \ldots \tag{A9.4}$$

Al dividir entre $N - 1$, se obtiene

$$\frac{\Sigma\,(dy_i)^2}{N-1} = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 \frac{\Sigma\,(da_i)^2}{N-1} + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 \frac{\Sigma\,(db_i)^2}{N-1} + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 \frac{\Sigma\,(dc_i)^2}{N-1} + \ldots \tag{A9.5}$$

Sin embargo, de la ecuación 6.4 vemos que

$$\frac{\Sigma\,(dy_i)^2}{N-1} = \Sigma\frac{(y_i - \bar{y})^2}{N-1} = s_y^2$$

donde s_y^2 es la varianza de y. De manera similar,

$$\frac{\Sigma\,(da_i)^2}{N-1} = \frac{\Sigma(a_i - \bar{a})^2}{N-1} = s_a^2$$

y así sucesivamente. Por lo tanto, la ecuación A9.5 se puede escribir en términos de las varianzas de las variables, es decir,

$$s_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 s_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 s_b^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 s_c^2 + \ldots \tag{A9.6}$$

A9.B LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE LOS RESULTADOS CALCULADOS

En esta sección se va a emplear la ecuación A9.6 para deducir las relaciones que permiten calcular las desviaciones estándar de los resultados producidos a partir de cinco tipos distintos de operaciones aritméticas.

A9B.1 Suma y resta

Considere el caso en el que se desea calcular y a partir de tres cantidades experimentales a, b y c por medio de la ecuación

$$y = a + b - c$$

Se asume que las desviaciones estándar de estas cantidades son s_y, s_a, s_b y s_c. Al aplicar la ecuación A9.6 se llega a

$$s_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)_{b,c}^2 s_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)_{a,c}^2 s_b^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)_{a,b}^2 s_c^2$$

Las derivadas parciales de y con respecto a las tres cantidades experimentales son

$$\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)_{b,c} = 1; \qquad \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)_{a,c} = 1; \qquad \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)_{a,b} = -1$$

Por lo tanto, la varianza de y está dada por

$$s_y^2 = (1)^2 s_a^2 + (1)^2 s_b^2 + (-1)^2 s_c^2 = s_a^2 + s_b^2 + s_c^2$$

o la desviación estándar del resultado está dada por

$$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2} \qquad \text{(A9.7)}$$

Así, la desviación estándar *absoluta* de una suma o de una resta es igual a la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las desviaciones estándar *absolutas* de los números que componen la suma o la resta.

A9B.2 Producto y división

Ahora se considera el caso en el que

$$y = \frac{ab}{c}$$

Las deducciones parciales de y con respecto a a, b y c son

$$\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)_{b,c} = \frac{b}{c}; \qquad \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)_{a,c} = \frac{a}{c}; \qquad \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right) = -\frac{ab}{c^2}$$

Al sustituir en la ecuación A9.6, se obtiene

$$s_y^2 = \left(\frac{b}{c}\right)^2 s_a^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 s_b^2 + \left(\frac{ab}{c^2}\right)^2 s_c^2$$

Dividiendo esta ecuación entre el cuadrado de la ecuación original (y^2 5 a^2b^2/c^2), se obtiene

$$\frac{s_y^2}{y^2} = \frac{s_a^2}{a^2} + \frac{s_b^2}{b^2} + \frac{s_c^2}{c^2}$$

o bien,

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2} \qquad \text{(A9.8)}$$

Por lo tanto, para productos y cocientes, la desviación estándar *relativa* del resultado es igual a la suma de los cuadrados de las desviaciones estándar relativas de los números que componen el producto o cociente.

A9B.3 Cálculos exponenciales

Considere el siguiente cálculo

$$y = a^x$$

Aquí, la ecuación A9.6 adopta la forma

$$s_y^2 = \left(\frac{\partial a^x}{\partial y}\right)^2 s_a^2$$

o bien,

$$s_y = \frac{\partial a^x}{\partial y} s_a$$

Pero

$$\frac{\partial a^x}{\partial y} = xa^{(x-1)}$$

Entonces,

$$s_y = xa^{(x-1)} s_a$$

y dividiendo entre la ecuación original ($y = a^x$), se obtiene

$$\frac{s_y}{y} = \frac{xa^{(x-1)} s_a}{a^x} = x\frac{s_a}{a} \qquad \text{(A9.9)}$$

Por lo tanto, el error relativo del resultado es igual al error relativo de los números que se van a elevar a un exponente, multiplicados por el exponente.

Es importante notar que el error propagado al elevar un número a una potencia es diferente al error propagado en la multiplicación. Por ejemplo, considere la incertidumbre de elevar al cuadrado 4(±0.2). En este caso, el error relativo en el resultado (16.0) está dado por la ecuación A9.9.

$$s_y/y = 2 \times (0.2/4) = 0.1 \qquad \text{o} \qquad 10\%$$

Ahora considere el caso en el que y es el producto de dos números *medidos de manera independiente*, los cuales, por casualidad, tienen los valores $a = 4(\pm 0.2)$ y $b = 4(\pm 0.2)$. En este caso, el error relativo del producto $ab = 16$ está dado por la ecuación A9.8:

$$s_y/y = \sqrt{(0.2/4)^2 + (0.2/4)^2} \quad \text{o} \quad 7\%$$

La razón para esta anormalidad aparente es que en el segundo caso el signo asociado a un error puede ser igual o distinto al del otro error. Si son iguales, el error es idéntico al que se

encuentra en el primer caso, en el que los signos *deben* ser iguales. Por el contrario, existe la posibilidad de que un signo sea positivo y otro negativo, en cuyo caso los errores relativos tienden a anularse. Por lo tanto, el error probable está entre el máximo (10%) y cero.

A9B.4 Cálculo de logaritmos

Considere el siguiente cálculo:

$$y = \log_{10} a$$

En este caso, la ecuación A9.6 puede escribirse como

$$s_y^2 = \left(\frac{\partial \log_{10} a}{\partial y}\right)^2 s_a^2$$

Pero

$$\frac{\partial \log_{10} a}{\partial y} = \frac{0.434}{a}$$

y

$$s_y = 0.434 \frac{s_a}{a} \qquad \text{(A9.10)}$$

Esta ecuación muestra que la desviación estándar absoluta de un logaritmo está determinada por la desviación estándar *relativa* del número.

A9B.5 Cálculo de antilogaritmos

Considere la relación

$$y = \text{antilog}_{10}\, a = 10^a$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right) = 10^a \log_e 10 = 10^a \ln 10 = 2.303 \times 10^a$$

$$s_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 s_a^2$$

o

$$s_y = \frac{\partial y}{\partial a} s_a = 2.303 \times 10^a s_a$$

Dividiendo entre la relación original, se obtiene

$$\frac{s_y}{y} = 2.303 s_a \qquad \text{(A9.11)}$$

Se observa que la desviación estándar *relativa* del antilogaritmo de un número está determinada por la desviación estándar absoluta del número.

Respuestas a preguntas y problemas seleccionados

Capítulo 3

3.1 ***a)*** Con RAIZ se obtiene una raíz cuadrada positiva; ***b)*** con PROMEDIO se obtiene la media aritmética; ***c)*** PI muestra pi con 15 dígitos; ***d)*** con FACT se obtiene el factorial de un número; ***e)*** con EXP se obtiene *e* elevado a una potencia; ***f)*** con LOG se obtiene el logaritmo de un número en la base especificada por el usuario o en base 10 si no se especifica la base del logaritmo.

Capítulo 4

4.1 ***a)*** El *milimol* es la cantidad de cualquier especie química, como un átomo, un ion, una molécula o un elemento que contiene:

$$6.02 \times 10^{23}\ \frac{\text{partículas}}{\text{mol}} \times 10^{-3}\ \frac{\text{mol}}{\text{mmol}} = 6.02 \times 10^{20}\ \frac{\text{partículas}}{\text{mmol}}$$

c) La *masa milimolar* es la masa en gramos de un milimol de una especie química.

4.3

$$1\ \text{L} = \frac{1000\ \text{mL}}{1\text{L}} \times \frac{1\ \text{cm}^3}{\text{mL}} \times \left(\frac{\text{m}}{100\ \text{cm}}\right)^3 = 10^{-3}\ \text{m}^3$$

$$= \frac{1\ \text{mol}}{\text{L}} \times \frac{\text{L}}{10^{-3}\ \text{m}^3} = \frac{1\ \text{mol}}{10^{-3}\ \text{m}^3}$$

4.4 ***a)*** 320 MHz ***c)*** 84.3 mol ***e)*** 8.96 mm

4.5 Para el O, 15.999 u = 15.999 g/mol. De tal manera que 1 u = 1 g/mol y 1 g = 1 mol u.

4.7 3.22×10^{22} iones Na^+

4.9 ***a)*** 0.251 mol ***b)*** 3.07 mmol
c) 0.0650 mol ***d)*** 5.20 mmol

4.11 ***a)*** 111 mmol ***b)*** 2.44 mmol
c) 7.30×10^{-2} mmol ***d)*** 103.5 mmol

4.13 ***a)*** 2.31×10^4 mg ***b)*** 9.87×10^3 mg
c) 1.00×10^6 mg ***d)*** 2.71×10^6 mg

4.15 ***a)*** 1.92×10^3 mg ***b)*** 246 mg

4.16 ***a)*** 2.25 g ***b)*** 2.60×10^{-3} g

4.17 ***a)*** pNa = 0.984; pCl = 1.197, pOH = 1.395
c) pH = 0.398; pCl = 0.222; pZn = 1.00
e) pK = 5.94; pOH = 6.291; $pFe(CN)_6$ = 6.790

4.18 ***a)*** 4.9×10^{-5} M ***c)*** = 0.26 M
e) 2.4×10^{-8} M ***g)*** 5.8 M

4.19 ***a)*** pNa = pBr = 1.533 *c)* pBa = 2.26; pOH = 1.96
e) pCa = 2.06; pBa = 2.18

4.20 ***a)*** 0.0955 M ***c)*** 1.70×10^{-8} M ***e)*** 4.5×10^{-13} M
g) 0.733 M

4.21 ***a)*** $[Na^+] = 4.79 \times 10^{-2}$ M; $[SO_4^{\ 2-}] = 2.87 \times 10^{-3}$ M
b) pNa = 1.320; pSO_4 = 2.543

4.23 ***a)*** 1.04×10^{-2} M ***b)*** 1.04×10^{-2} M ***c)*** 3.12×10^{-2} M
d) 0.288% (p/v) ***e)*** 0.78 mmol ***f)*** 407 ppm
g) 1.983 ***h)*** 1.506

4.25 ***a)*** 0.281 M ***b)*** 0.843 M ***c)*** 68.0 g

4.27 ***a)*** Disolver 23.8 g de etanol y añadir suficiente agua para obtener un volumen final de 500 mL.
b) Mezclar 23.8 g de etanol con 476.2 g de agua.
c) Diluir 23.8 mL de etanol con suficiente agua para obtener un volumen final de 500 mL.

4.29 Diluir 300 mL a 750 mL con agua.

4.31 ***a)*** Disolver 6.37 g de $AgNO_3$ en suficiente agua para obtener un volumen final de 500 mL.
b) Diluir 47.5 mL de HCl 6.00 M a 1.00 L utilizando agua.
c) Disolver 2.98 g de $K_4Fe(CN)_6$ en suficiente agua para producir un volumen final de 400 mL.
d) Diluir 216 mL de la solución de $BaCl_2$ 0.400 M a 600 mL utilizando agua.
e) Diluir 20.3 mL del reactivo concentrado a 2.00 L utilizando agua.
f) Disolver 1.7 g de Na_2SO_4 en suficiente agua para obtener un volumen final de 9.00 L.

4.33 5.01 g

4.35 ***a)*** 9.214×10^{-2} g ***b)*** 3.12×10^{-2} M

4.37 ***a)*** 1.5 g ***b)*** 0.064 M

4.39 2.93 L

Capítulo 5

5.1 ***a)*** El error aleatorio provoca que los datos se dispersen alrededor del valor medio, mientras que el error sistemático provoca que la media de un conjunto de datos sea distinta al valor aceptado.
c) El error absoluto es la diferencia entre el valor medido y el valor real, mientras que el error relativo es el error absoluto dividido entre el valor real.

5.2 1) Una regla de metro ligeramente más grande o más corta de 1.0 m-error sistemático.
2) Marcas siempre leídas en un ángulo dado-error sistemático.
3) Variabilidad al colocar la regla de metal para medir un ancho completo de 3.0 m-error aleatorio.
4) Variabilidad en la interpolación de la división más pequeña de la regla de metal-error aleatorio.

5.4 1) La balanza no está calibrada.
2) Huellas digitales en el vial de pesado.
3) La muestra absorbe agua de la atmósfera.

5.5 1) pipeta no calibrada adecuadamente; *2)* temperatura diferente a la temperatura de calibración; *3)* menisco leído en ángulo.

5.7 Tanto errores constantes como proporcionales.

5.8 ***a)*** −0.08% ***c)*** −0.27%

5.9 ***a)*** 33 g de mineral ***c)*** 4.2 g de mineral

5.10 ***a)*** 0.060% ***b)*** 0.30% ***c)*** 0.12%

5.11 ***a)*** −1.3% ***c)*** −0.13%

5.12

	Media	Mediana	Desviación de la media	Desviación media
a)	0.0106	0.0105	0.0004, 0.0002, 0.0001	0.0002
c)	190	189	2, 0, 4, 3	2
e)	39.59	39.65	0.24, 0.02, 0.34, 0.09	0.17

Capítulo 6

6.1 ***a)*** El *error estándar de la media* es la desviación estándar de un conjunto de datos dividida entre el número de mediciones.
c) La *varianza* es la desviación estándar elevada al cuadrado.

6.2 ***a)*** El *parámetro* se refiere a las cantidades que caracterizan una población o una distribución de datos. Una *estadística* es un estimado de un parámetro hecho a partir de una muestra.
c) Los *errores aleatorios* son el resultado de variables no controladas; los *errores sistemáticos* tienen una causa específica.

6.3 ***a)*** La *desviación estándar de la muestra*, s, es la de una muestra de datos:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

La *desviación estándar de la población*, σ, es la de una población completa:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \mu)^2}{N}}$$

donde μ es la media de la población.

6.5 La probabilidad de que un resultado esté entre 0 y $+1\sigma$ es 0.342; y entre 1σ y 2σ, es de 0.136.

6.7

	a) Media	*b)* Mediana	*c)* Dispersión	*d)* Desv. est.	*e)* % CV
A	9.1	9.1	1.0	0.37	4.1
C	0.650	0.653	0.108	0.056	8.5
E	20.61	20.64	0.14	0.07	0.32

6.8

	Error absoluto	Error relativo, ppt
A	0.1	11.1
C	0.0195	31
E	0.03	1.3

6.9

	s_y	% CV	y
(a)	0.03	−1.4	$-2.08(\pm0.03)$
(c)	0.085×10^{-16}	1.42	$5.94(\pm0.08) \times 10^{-16}$
(e)	0.00520	6.9	$7.6(\pm0.5) \times 10^{-2}$

6.10

	s_y	% CV	y
(a)	2.83×10^{-10}	4.25	$6.7 \pm 0.3 \times 10^{-9}$
(c)	0.1250	12.5	$14(\pm2)$
(e)	25	50	$50(\pm25)$

6.11

	s_y	% CV	y
(a)	6.51×10^{-3}	0.18	-3.699 ± 0.006
(c)	0.11	0.69	15.8 ± 0.1

6.12 ***a)*** $s_y = 1.565 \times 10^{-12}$; CV = 2.2%; $y = 7.3(\pm0.2) \times 10^{-11}$

6.13 $s_V = 0.145$; $V = 5.2(\pm0.1)$ cm^3

6.15 CV = 0.6%

6.17 ***a)*** $c_X = 2.029 \times 10^{-4}$ M ***b)*** $S_{c_X} = 2.22 \times 10^{-6}$
c) CV = 1.1%

6.19 ***a)*** $s_1 = 0.096$, $s_2 = 0.077$, $s_3 = 0.084$, $s_4 = 0.090$, $s_5 = 0.104$, $s_6 = 0.083$
b) 0.088

6.21 3.5

Capítulo 7

7.1 La distribución de las medias es más estrecha que la distribución de los resultados individuales. Por lo tanto, el error estándar de la media de cinco mediciones es más pequeño que la desviación estándar de un solo resultado.

7.4

	A	C	E
$\bar{x}$	2.86	70.19	0.824
s	0.24	0.08	0.051
IC 95%	2.86 ± 0.30	70.19 ± 0.20	0.824 ± 0.081

El IC al 95% es el intervalo en el que se espera que se encuentre la media verdadera el 95% de las veces.

7.5 Para el conjunto A, IC = 2.86 ± 0.26; para el conjunto C, IC = 70.19 ± 0.079; Para el conjunto E, IC = 0.824 ± 0.088

7.7 ***a)*** IC 99% = 18.5 ± 9.3 μg Fe/mL;
IC 95% = 18.5 ± 7.1 μg Fe/mL
b) IC 99% = 18.5 ± 6.6 μg Fe/mL;
IC 95% = 18.5 ± 5.0 μg Fe/mL
c) IC 99% = 18.5 ± 4.6 μg Fe/mL;
IC 95% = 18.5 ± 3.5 μg Fe/mL

7.9 Para IC 95%, $N \approx 11$; para IC 99%, $N \approx 18$

7.11 ***a)*** IC 95% = 3.22 ± 0.15 meq Ca/L
b) IC 95% = 3.22 ± 0.06 meq Ca/L

7.13 ***a)*** 11

7.15 Hay una diferencia significativa para dos de los elementos, pero para tres no. Por lo tanto, el defensor puede tener las bases para establecer una duda razonable.

7.17 No se puede rechazar el valor de 5.6 a un nivel de confianza de 95%.

7.19 H_0: $\mu_{\text{corriente}} = \mu_{\text{previa}}$; H_a: $\mu_{\text{corriente}} > \mu_{\text{previa}}$. El error tipo I ocurre si se rechaza H_0 cuando esta es verdadera y se decide que el nivel de contaminante es > al nivel previo cuando esto no es cierto. El error tipo II ocurre cuando se acepta H_0 cuando esta es falsa y se decide que no hay cambio en el nivel cuando es > que antes.

7.20 ***a)*** H_0: $\mu_{\text{ISE}} = \mu_{\text{EDTA}}$, H_a: $\mu_{\text{ISE}} \neq \mu_{\text{EDTA}}$. Prueba de dos colas. El error tipo I ocurre cuando se decide que los métodos concuerdan cuando esto es falso. El error tipo II ocurre cuando se decide que los métodos no concuerdan cuando en realidad sí lo hacen.
c) H_0: $\sigma_X^2 = \sigma_Y^2$; H_a: $\sigma_X^2 < \sigma_Y^2$. Prueba de una sola cola. El error tipo I ocurre cuando se decide que $\sigma_X^2 < \sigma_Y^2$ cuando esto es falso. El error tipo II ocurre cuando se decide que $\sigma_X^2 = \sigma_Y^2$ cuando $\sigma_X^2 < \sigma_Y^2$.

7.21 ***a)*** $t < t_{\text{crít}}$, por lo que no hay una diferencia significativa a un nivel de confianza del 95%.
b) Hay una diferencia significativa a un nivel de confianza de 95%.
c) Una variabilidad grande entre muestras provoca que s_{superior} y s_{inferior} sean tan grandes que enmascaren las diferencias.

7.23 Se puede estar de 99% a 99.9% seguros que el nitrógeno preparado en las dos formas es diferente. La probabilidad de que esta conclusión sea un error es de 0.16%.

7.25 ***a)***

Fuente	SC	gl	MC	F
Entre jugos	$4 \times 7.715 = 30.86$	$5 - 1 = 4$	$0.913 \times 8.45 = 7.715$	8.45
En los jugos	$25 \times 0.913 = 22.825$	$30 - 5 = 25$	0.913	
Total	$30.86 + 22.82 = 50.68$	$30 - 1 = 29$		

b) H_0: $\mu_{marca1} = \mu_{marca2} = \mu_{marca3} = \mu_{marca4} = \mu_{marca5}$; H_a: por lo menos dos de las medias son diferentes.

c) Los contenidos de ácido ascórbico promedio son diferentes a un nivel de confianza de 95%.

7.27 ***a)*** H_0: $\mu_{Analista1} = \mu_{Analista2} = \mu_{Analista3} = \mu_{Analista4}$; H_a: por lo menos dos de las medias son diferentes.

b) Los analistas difieren a un nivel de confianza de 95%.

c) Existe una diferencia significativa entre el analista 2 y los analistas 1 y 4, no así con el analista 3. Hay una diferencia significativa entre el analista 3 y el analista 1, pero no con el analista 4. Hay una diferencia significativa entre el analista 1 y el analista 4.

7.29 ***a)*** H_0: $\mu_{ISE} = \mu_{EDTA} = \mu_{AA}$; H_a: al menos dos de las medias son diferentes.

b) Se concluye que los tres métodos dan resultados diferentes con un nivel de confianza de 95%.

c) Hay una diferencia significativa entre el método de AA y la valoración con EDTA. No hay diferencia significativa entre la valoración con EDTA y el método ISE, y no hay diferencia significativa entre el método AA y el método ISE.

7.31 ***a)*** No se puede rechazar con una confianza del 95%; ***b)*** Se puede rechazar con un nivel de confianza de 95%.

Capítulo 8

8.1 Microanálisis de componentes traza.

8.3 Paso 1: Identificar la población. Paso 2: Colectar una muestra gruesa. Paso 3: Reducir la muestra gruesa a una muestra de laboratorio.

8.5 0.76%

8.7 ***a)*** 1225; ***b)*** 3403; ***c)*** 10,000; ***d)*** 122,500

8.9 ***a)*** 8714 partículas; ***b)*** 650 g; ***c)*** 0.32 mm

8.11 ***a)*** Las concentraciones medias varían de manera significativa día con día.

b) 79.19

c) Reducir la varianza de muestreo.

8.13 8

8.15 ***b)*** $y = -29.74x + 92.86$

d) $pCa_{des} = 2.608$; DE = 0.079; DER = 0.030

8.17 ***a)*** $m = 0.07014$; $b = 0.008286$

b) $s_m = 0.00067$; $s_b = 0.004039$; EE = 0.00558

c) IC_m al 95% = 0.07014 ± 0.0019;
IC_b al 95% = 0.0083 ± 0.0112

d) $c_{des} = 5.77$ mM; $s_{des} = 0.09$;
IC_{des} al 95% = 5.77 ± 0.24 mM

8.19 ***b)*** $m = -8.456$; $b = 10.83$; EE = 0.0459

c) 38.7 ± 1.1 kcal/mol

d) No hay razón para dudar que E_A no es de 41.00 kcal/mol a un nivel de confianza del 95%.

8.21 ***c)*** 5.2 ppm

8.23 6.23×10^{-4} M

8.25 ***c)*** Para $k = 2$, LD = 0.14 ng/mL (nivel de confianza de 92.1%); $k = 3$, LD = 0.21 ng/mL (nivel de confianza de 98.3%)

8.27 Media = 96.52; $s_{acumulado} = 1.27$; LSC = 98.08; LIC = 94.97; fuera de control en el día 22.

Capítulo 9

9.1 ***a)*** Un *electrolito débil* únicamente se ioniza de manera parcial cuando se disuelve en agua. El H_2CO_3 es un ejemplo de electrolito débil.

c) El *ácido conjugado de una base de Brønsted-Lowry* es la especie que se forma cuando una base de Brønsted-Lowry acepta un protón. El NH_4^+ es el ácido conjugado de la base NH_3.

e) Un *disolvente anfótero* puede actuar como ácido o como base. El agua es un ejemplo.

g) La *autoprotólisis* es la autoionización de un disolvente para producir un ácido conjugado y una base conjugada.

i) El *principio de Le Châtelier* menciona que la posición de un equilibrio siempre se dirige en la dirección en la que se libera el estrés aplicado.

9.2 ***a)*** Un *soluto anfiprótico* es una especie química que puede actuar ya sea como ácido o como base. El ion dihidrógeno fosfato, $H_2PO_4^-$, es un ejemplo.

c) Un *disolvente nivelador* es un disolvente en el que una serie de ácidos (o bases) se disocian por completo. El agua es un ejemplo, dado que el HCl y el $HClO_4$ se disocian completamente en ella.

9.3 Para disoluciones acuosas diluidas, la concentración de agua es mucho más grande que la de otros reactivos, por lo que se puede asumir que es constante. Por lo tanto, esta concentración se incluye en la constante de equilibrio, pero no en la expresión de la constante de equilibrio. Para un sólido puro, la concentración de las especies químicas en fase sólida es constante. Mientras un sólido exista como segunda fase, su efecto en el equilibrio es constante y se incluye en la constante de equilibrio.

9.4

	Ácido	Base conjugada
a)	HOCl	OCl^-
c)	NH_4^+	NH_3
e)	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}

9.6 ***a)*** $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

c) $2CH_3NH_2 \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + CH_3NH^-$

9.7 ***a)*** $K_b = \dfrac{K_w}{K_a} = \dfrac{1.00 \times 10^{-14}}{2.3 \times 10^{-11}} = \dfrac{[C_2H_5NH_2^+][OH^-]}{[C_2H_5NH_2]} = 4.3 \times 10^{-4}$

c) $K_a = \dfrac{[CH_3NH_2][H_3O^+]}{[CH_3NH_3^+]} = 2.3 \times 10^{-11}$

e) $K_{global} = \dfrac{[H_3O^+]^3[AsO_4^{3-}]}{[H_3AsO_4]} = K_{a1}K_{a2}K_{a3} = 2.0 \times 10^{-21}$

9.8 ***a)*** $K_{ps} = [Cu^+][Br^-]$; ***b)*** $K_{ps} = [Hg^{2+}][Cl^-][I^-]$;

c) $K_{ps} = [Pb^{2+}][Cl^-]^2$

9.10 ***b)*** $K_{ps} = 4.4 \times 10^{-11}$; ***d)*** $K_{ps} = 3.5 \times 10^{-10}$

9.13 ***a)*** 7.04×10^{-8} M; ***b)*** 1.48 M

9.15 ***a)*** 0.0225 M; ***b)*** 1.6×10^{-2} M;

c) 1.7×10^{-6} M; ***d)*** 1.5×10^{-2} M

9.17 ***a)*** $PbI_2 > BiI_3 > CuI > AgI$

b) $PbI_2 > CuI > AgI > BiI_3$

c) $PbI_2 > BiI_3 > CuI > AgI$

9.20 ***a)*** $[H_3O^+] = 1.34 \times 10^{-3}$ M; $[OH] = 7.5 \times 10^{-12}$ M

c) $[OH^-] = 6.37 \times 10^{-3}$ M; $[H_3O^+] = 1.57 \times 10^{-12}$ M

e) $[OH] = 5.66 \times 10^{-6}$ M; $[H_3O^+] = 1.77 \times 10^{-9}$ M

g) $[H_3O^+] = 5.24 \times 10^{-4}$ M; $[OH] = 1.91 \times 10^{-11}$ M

9.21 ***a)*** $[H_3O^+] = 1.58 \times 10^{-2}$ M

b) $[H_3O^+] = 8.26 \times 10^{-9}$ M

e) $[H_3O^+] = 2.11 \times 10^{-4}$ M

9.23 La *capacidad amortiguadora* de una disolución se define como el número de moles de ácido fuerte (o base fuerte) que provoca que 1.00 L de disolución amortiguadora cambien 1.00 unidades de pH.

9.25 Todas las disoluciones son disoluciones amortiguadoras con el mismo pH, pero tienen una diferente capacidad amortiguadora; ***a)*** tiene la capacidad amortiguadora más grande y ***c)*** tiene la más pequeña.

9.26 ***a)*** $C_6H_5NH_3^+/C_6H_5NH_2$;

c) $C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2$ o $CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$

9.27 19.6 g
9.29 387 mL

Capítulo 10

10.1 ***a)*** La *actividad*, a_A, es la concentración efectiva de la especie A en la disolución. El *coeficiente de actividad*, γ_A, es el factor numérico necesario para convertir la concentración molar de la especie A a actividad: $a_A = \gamma_A[A]$.
b) La *constante de equilibrio termodinámico* se refiere a un sistema ideal dentro del cual ninguna especie química es afectada por otra. Una *constante de concentración al equilibrio* toma en cuenta la influencia que ejercen entre sí las especies de soluto. La constante de equilibrio termodinámico depende de la fuerza iónica. La constante de equilibrio termodinámico es constante e independiente de la fuerza iónica; la constante de concentración al equilibrio depende de la fuerza iónica.
10.3 ***a)*** La fuerza iónica debe disminuir.
b) La fuerza iónica debe permanecer igual.
c) La fuerza iónica debe aumentar.
10.5 El agua es una molécula neutra y su actividad es igual a su concentración a fuerzas iónicas de bajas a moderadas. En esos casos, los coeficientes de actividad de los iones disminuyen a medida que aumenta la fuerza iónica debido a que la atmósfera iónica que rodea al ion provoca que pierda algo de su efectividad química y su actividad es menor que su concentración.
10.7 Los iones polivalentes se desvían más de la idealidad que los iones monovalentes.
10.9 ***a)*** 0.12 ***c)*** 2.4
10.10 ***a)*** 0.22 ***c)*** 0.08
10.12 ***a)*** 1.8×10^{-12} ***c)*** 1.1×10^{-10}
10.13 ***a)*** 5.5×10^{-6} M ***b)*** 7.6×10^{-6} M
c) 2.8×10^{-13} M ***d)*** 1.5×10^{-7} M
10.14 ***a)*** 1) 1.4×10^{-6} M 2) 1.0×10^{-6} M
b) 1) 2.1×10^{-3} M 2) 1.3×10^{-3} M
c) 1) 2.9×10^{-5} M 2) 1.0×10^{-5} M
d) 1) 1.4×10^{-5} M 2) 2.0×10^{-5} M
10.15 ***a)*** 1) 2.2×10^{-4} M 2) 1.8×10^{-4} M
b) 1) 1.7×10^{-4} M 2) 1.2×10^{-4} M
c) 1) 3.3×10^{-8} M 2) 6.6×10^{-9} M
d) 1) 1.3×10^{-3} M 2) 7.8×10^{-4} M
10.16 ***a)*** -19% ***c)*** -40% ***e)*** -48%
10.17 ***a)*** -45%

Capítulo 11

11.2 En una ecuación con sumas o restas, asumiendo que una concentración de cero llega a un resultado apropiado. En una ecuación de la constante de equilibrio, multiplicar por cero o dividir entre cero llega a un resultado no significativo.
11.4 Una ecuación de balance de carga relaciona la concentración de cationes y aniones de tal manera que el núm. mol/L de carga positiva = núm. mol/ L de carga negativa. Para un ion con carga doble, como el Ba^{2+}, la concentración de carga de cada mol es el doble de la concentración molar. Para el Fe^{3+}, es tres veces la concentración molar. Por lo tanto, la concentración molar siempre se multiplica por la carga en la ecuación de balance de carga.
11.5 ***a)*** $0.20 = [HF] + [F^-]$
c) $0.10 = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$
e) $0.0500 + 0.100 = [HClO_2]$ 1 $[ClO_2^-]$
g) $0.100 = [Na^+] = [OH^-] + 2[Zn(OH)_4^{2-}]$
i) $[Pb^{2+}] = 1/2([F^-] + [HF])$
11.7 ***a)*** 2.3×10^{-4} M ***c)*** 2.2×10^{-4} M
11.8 ***a)*** 1.9×10^{-4} M ***c)*** 3.1×10^{-5} M
11.9 ***a)*** 1.5×10^{-4} M ***b)*** 1.5×10^{-7} M
11.11 ***a)*** 4.7 M
11.12 5.1×10^{-4} M
11.14 ***a)*** El $Cu(OH)_2$ precipita primero.
b) 9.8×10^{-10} M
c) 9.6×10^{-9} M
11.16 ***a)*** 8.3×10^{-11} M ***b)*** 1.4×10^{-11} M; ***c)*** 1.3×10^{-4}; ***d)*** 1.3×10^4
11.18 3.754 g
11.20 ***a)*** 0.0101 M; 49% ***b)*** 7.14×10^{-3} M; 70%

Capítulo 12

12.1 ***a)*** Un *precipitado coloidal* consiste en partículas con dimensiones menores a 10^{-4} cm. Un *precipitado cristalino* consiste en partículas sólidas con dimensiones que son de por lo menos 10^{-4} cm o más. Los precipitados cristalinos se sedimentan más rápido, mientras que los precipitados coloidales permanecen suspendidos en la disolución.
c) En la *precipitación* se forma una fase sólida, la cual se separa de la disolución cuando el producto de solubilidad de una especie química se excede. En la *coprecipitación*, los compuestos normalmente solubles se separan de la disolución durante la formación de precipitado.
e) La *oclusión* es un tipo de coprecipitación en la que un compuesto es atrapado en una cavidad durante la formación de cristales rápida. La *formación de cristales mixta* también es un tipo de coprecipitación en la que un ion contaminante reemplaza a un ion en la red cristalina.
12.2 ***a)*** La *digestión* es un proceso en el que un precipitado se calienta en presencia de la disolución a partir de la cual se formó (el *licor madre*). La digestión mejora la pureza y la capacidad de filtrar el precipitado.
c) En la *reprecipitación*, el precipitado sólido filtrado se redisuelve y se reprecipita. Debido a que la concentración de la impureza en la nueva disolución es menor, el segundo precipitado contiene menos impureza coprecipitada.
e) La *capa de contraiones* es una capa de la disolución que rodea una partícula cargada que contiene un exceso suficiente de iones de carga opuesta para balancear la carga superficial en la partícula.
g) La *sobresaturación* es un estado inestable en el que una disolución contiene una concentración de soluto más alta que la disolución saturada. La sobresaturación se corrige por la precipitación del exceso de soluto.
12.3 Un *agente quelante* es un compuesto orgánico que contiene dos o más grupos donadores de electrones en una configuración tal que se forman anillos de cinco o seis miembros cuando los grupos donadores forman un complejo con un catión.
12.5 ***a)*** carga positiva ***b)*** Ag^+ adsorbido ***c)*** iones NO^{3-}
12.7 En la *peptización*, un coloide coagulado regresa a su estado disperso original debido a la disminución en la concentración de electrolito en la disolución que contiene al precipitado. La peptización se puede evitar lavando el coloide coagulado con una disolución de electrolito en vez de hacerlo con agua pura.
12.9 ***a)*** $\text{masa } SO_2 = \text{masa } BaSO_4 \times \dfrac{\mathcal{M}_{SO_2}}{\mathcal{M}_{BaSO_4}}$

c) $\text{masa In} = \text{masa } In_2O_3 \times \dfrac{2\mathcal{M}_{In}}{\mathcal{M}_{In_2O_3}}$

e) $\text{masa CuO} = \text{masa } Cu_2(SCN)_2 \times \dfrac{2\mathcal{M}_{CuO}}{\mathcal{M}_{Cu_2(SCN)_2}}$

i) $\text{masa } Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O = \text{masa } B_2O_3 \times \dfrac{\mathcal{M}_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O}}{2\mathcal{M}_{B_2O_3}}$

12.10 60.59%

12.12 1.076 g
12.14 0.178 g
12.18 17.23%
12.20 44.58%
12.22 38.74%
12.24 0.550 g
12.26 ***a)*** 0.239 g ***b)*** 0.494 g ***c)*** 0.406 g
12.28 4.72% Cl^- y 27.05% I^-
12.30 0.764 g
12.32 ***a)*** 0.369 g ***b)*** 0.0149 g

Capítulo 13

13.1 ***a)*** El *milimol* es la cantidad de una especie elemental, como un átomo, un ion, una molécula o un electrón. Un milimol contiene 6.02×10^{20} partículas.
c) Una *relación estequiométrica* es la relación molar de dos especies en una ecuación química balanceada.
13.3 ***a)*** El *punto de equivalencia* en una valoración es el punto en el que se ha añadido suficiente titulante para que estén presentes cantidades estequiométricamente equivalentes de analito y titulante. El *punto final* es el punto en el que un cambio físico observable señala el punto de equivalencia.
13.5 ***a)*** $\frac{1 \text{ mol } H_2NNH_2}{2 \text{ mol } I_2}$ ***c)*** $\frac{1 \text{ mole } Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O}{2 \text{ moles } H^+}$
13.7 ***a)*** 0.233 ***b)*** 11.34 ***c)*** 0.820 ***d)*** 11.00
13.9 ***a)*** 1.51 g ***b)*** 0.00302 g
c) 0.058 g ***d)*** 0.0776 g
13.11 3.03 M
13.13 ***a)*** Disolver 23.70 g de $KMnO_4$ en agua y diluir a 1.00 L.
b) Diluir 139 mL de reactivo concentrado (9.00 M) a 2.50 L.
c) Disolver 2.78 g de MgI_2 en agua y llevar a un volumen total de 400 mL.
d) Diluir 57.5 mL de la disolución 0.218 M a un volumen final de 200 mL.
e) Diluir 16.9 mL del reactivo concentrado a 1.50 L.
f) Diluir 42.4 mg de $K_4Fe(CN)_6$ en agua y diluir a 1.50 L.
13.15 0.1281 M
13.17 0.2790 M
13.19 0.1146 M
13.21 165.6 ppm
13.23 7.317%
13.25 0.6718 g
13.27 ***a)*** 0.02966 M ***b)*** 47.59%
13.29 ***a)*** 0.01346 M ***b)*** 0.01346 M
c) 4.038×10^{-2} M ***d)*** 0.374%
e) 1.0095 mmol ***f)*** 526 ppm

Capítulo 14

14.1 Debido a la sensibilidad limitada del ojo humano, el cambio de color requiere de un exceso de aproximadamente 10 veces de una o la otra forma del indicador. Este cambio de color corresponde a un intervalo de pH del indicador de $pK_a \pm 1$ unidad de pH, un intervalo total de 2 unidades de pH.
14.3 ***a)*** El pH inicial de la disolución de NH_3 será menor que el de la disolución que contiene NaOH. Con la primera adición de titulante, el pH de la disolución de NH_3 disminuirá rápidamente y después se nivelará y se volverá casi constante a lo largo de la parte media de la valoración. En contraste, adiciones de un estándar de ácido a la disolución de NaOH provocarán que el pH de la disolución disminuya gradual y linealmente hasta que se aproxime el punto de equivalencia. El pH en el punto de equivalencia de la disolución de NH_3 estará debajo de 7, mientras que el de la disolución de NaOH será exactamente de 7.
b) Después del punto de equivalencia, el pH está determinado por el exceso de titulante. Por lo tanto, las curvas se vuelven idénticas en esta región.
14.5 Temperatura, fuerza iónica, la presencia de disolventes orgánicos y partículas coloidales.
14.6 ***a)*** NaOCl ***c)*** metilamina
14.7 ***a)*** ácido yódico ***c)*** ácido pirúvico
14.9 3.19
14.11 ***b)*** 13.26
14.12 ***b)*** 11.26
14.13 0.078
14.15 7.04
14.17 ***a)*** 2.13 ***b)*** 1.74 ***c)*** 9.22 ***d)*** 9.08
14.19 ***a)*** 1.30 ***b)*** 1.37
14.21 ***a)*** 4.26 ***b)*** 4.76 ***c)*** 5.76
14.23 ***a)*** 11.12 ***b)*** 10.62 ***c)*** 9.53
14.25 ***a)*** 12.04 ***b)*** 11.48 ***c)*** 9.97
14.27 ***a)*** 1.98 ***b)*** 2.48 ***c)*** 3.56
14.29 ***a)*** 2.44 ***b)*** 8.32 ***c)*** 12.52 ***d)*** 3.90
14.31 ***a)*** 9.02 ***b)*** 9.12
14.33 ***a)*** 8.77 ***b)*** 12.20 ***c)*** 10.11 ***d)*** 5.66
14.34 ***a)*** 0.00 ***c)*** −1.000 ***e)*** −0.500 ***g)*** 0.000
14.35 ***a)*** −5.00 ***c)*** −0.097 ***e)*** −3.369 ***g)*** −0.017
14.37 ***b)*** −0.141
14.39 El púrpura de cresol (intervalo de 7.6 a 9.2, tabla 14.1) sería adecuado.
14.41

Vol, mL	***a)*** **pH**	***c)*** **pH**
0.00	2.09	2.44
5.00	2.38	2.96
15.00	2.82	3.50
25.00	3.17	3.86
40.00	3.76	4.46
45.00	4.11	4.82
49.00	4.85	5.55
50.00	7.92	8.28
51.00	11.00	11.00
55.00	11.68	11.68
60.00	11.96	11.96

14.43

Vol, mL	***a)*** **pH**	***c)*** **pH**
0.00	2.51	4.26
5.00	2.62	6.57
15.00	2.84	7.15
25.00	3.09	7.52
40.00	3.60	8.12
45.00	3.94	8.48
49.00	4.66	9.21
50.00	7.28	10.11
51.00	10.00	11.00
55.00	10.68	11.68
60.00	10.96	11.96

14.44 ***a)*** $\alpha_0 = 0.215$; $\alpha_1 = 0.785$
c) $\alpha_0 = 0.769$; $\alpha_1 = 0.231$
e) $\alpha_0 = 0.917$; $\alpha_1 = 0.083$
14.45 0.105 M
14.47 Los valores en negritas son los puntos de datos faltantes.

Ácido	c_T	**pH**	**[HA]**	**[A⁻]**	α_0	α_1
Láctico	0.120	**3.61**	**0.0768**	**0.0432**	0.640	**0.360**
Butanoico	**0.162**	5.00	0.644	**0.0979**	**0.397**	**0.604**
Sulfámico	0.250	1.20	**0.095**	**0.155**	**0.380**	**0.620**

Capítulo 15

15.1 El NaHA no solo es un donador de protones, también es la base conjugada del ácido precursor H_2A. Para calcular el pH de una disolución de este tipo es necesario tomar en cuenta tanto el equilibrio ácido como el básico.

15.4 La especie HPO_4^{2-} es un ácido tan débil ($K_{a3} = 4.5 \times 10^{-13}$) que el cambio de pH en la región cercana al tercer punto de equivalencia es muy pequeño para ser observable.

15.5 ***a)*** neutro ***c)*** neutro ***e)*** básico ***g)*** ácido

15.6 El verde de bromocresol es adecuado.

15.8 El H_3PO_4 podría determinarse con verde de bromocresol como indicador. Una valoración con fenolftaleína como indicador produce el número de moles de NaH_2PO_4 más el doble del número de milimoles de H_3PO_4. La cantidad de NaH_2PO_4 se obtiene a partir de la diferencia de volumen para las dos valoraciones.

15.9 ***a)*** Púrpura de cresol ***c)*** Púrpura de cresol
e) Verde de bromocresol ***g)*** Fenolftaleína

15.10 ***a)*** 1.86 ***c)*** 1.64 ***e)*** 4.21

15.11 ***a)*** 4.71 ***c)*** 4.28 ***e)*** 9.80

15.12 ***a)*** 12.32 ***c)*** 9.70 ***e)*** 12.58

15.14 ***a)*** 2.42 ***b)*** 7.51 ***c)*** 9.43
d) 3.66 ***e)*** 3.66

15.16 ***a)*** 1.89 ***b)*** 1.54 ***c)*** 12.58 ***d)*** 12.00

15.18 ***a)*** $[H_2S]/[HS^-] = 0.010$
b) $[BH^+]/[B] = 8.5$
c) $[H_2AsO_4^-]/[HAsO_4^{2-}] = 9.1 \times 10^{-3}$
d) $[HCO_3^-]/[CO_3^{2-}] = 21$

15.20 49.0 g

15.22 ***a)*** 5.47 ***b)*** 2.92

15.24 Mezclar 366 mL de H_3PO_4 con 634 mL de NaOH.

15.28 El volumen del primer punto final tendría que ser más pequeño que la mitad del volumen total del segundo punto final, ya que en la valoración desde el primero al segundo punto final ambos analitos son valorados, mientras que en el primer punto final solo el H_3PO_4 es valorado.

15.32 ***a)*** $$\frac{[H_3AsO_4][HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]^2} = 1.9 \times 10^{-5}$$

b) $$\frac{[AsO_4^{3-}][H_2AsO_4^-]}{[HAsO_4^{2-}]^2} = 2.9 \times 10^{-5}$$

15.34

	pH	*D*	α_0	α_1	α_2	α_3
a)	2.00	1.112×10^{-4}	0.899	0.101	3.94×10^{-5}	
	6.00	5.500×10^{-9}	1.82×10^{-4}	0.204	0.796	
	10.00	4.379×10^{-9}	2.28×10^{-12}	2.56×10^{-5}	1.000	
c)	2.00	1.075×10^{-6}	0.931	6.93×10^{-2}	1.20×10^{-4}	4.82×10^{-9}
	6.00	1.882×10^{-14}	5.31×10^{-5}	3.96×10^{-2}	0.685	0.275
	10.00	5.182×10^{-15}	1.93×10^{-16}	1.44×10^{-9}	2.49×10^{-4}	1.000
e)	2.00	4.000×10^{-4}	0.250	0.750	1.22×10^{-5}	
	6.00	3.486×10^{-9}	2.87×10^{-5}	0.861	0.139	
	10.00	4.863×10^{-9}	2.06×10^{-12}	6.17×10^{-4}	0.999	

Capítulo 16

16.1 El ácido nítrico es un agente oxidante que puede reaccionar con especies reducibles en las valoraciones.

16.3 El dióxido de carbono no se enlaza fuertemente con moléculas de agua y se volatiliza de la disolución acuosa por medio de un hervor breve. Cuando se disuelven en agua, las moléculas gaseosas de HCl se disocian por completo en H_3O^+ y Cl^-, las cuales no son volátiles.

16.5 Primero, el mayor peso molecular del $KH(IO_3)_2$ significa que el error relativo de masa es menor que con el ácido benzoico. Segundo, el $KH(IO_3)_2$ es un ácido fuerte, mientras que el ácido benzoico no.

16.7 Si la disolución de NaOH se utiliza para valoraciones con un indicador de intervalo ácido, el CO_3^{2-} en la base consume los dos iones H_3O^+, igual que los dos hidróxidos perdidos durante la formación de Na_2CO_3.

16.9 ***a)*** Disolver 11 g de KOH en agua y diluir a 2.00 L.
b) Disolver 6.3 g de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ en agua y diluir a 2.00 L.
c) Diluir 90 mL de reactivo a 2.00 L.

16.11 ***a)*** 0.1077 M ***b)*** $s = 0.00061$; CV = 0.57%
c) Rechazar 1.0862 a un nivel de confianza al 95%, pero conservar a un nivel de confianza al 99%.

16.13 Error = −29%

16.15 ***a)*** 0.01535 M ***b)*** 0.04175 M ***c)*** 0.03452 M

16.17

mL HCl	DE TRIS	DE Na_2CO_3	DE $Na_2B_4O_7 \cdot H_2O$
20.00	0.00004	0.00009	0.00003
30.00	0.00003	0.00006	0.00002
40.00	0.00002	0.00005	0.00001
50.00	0.00002	0.00004	0.00001

16.19 0.1214 g/100 mL

16.21 ***a)*** 46.55% ***b)*** 88.23% ***c)*** 32.21% ***d)*** 10.00%

16.23 23.7%

16.25 7.216%

16.27 Probablemente $MgCO_3$ con una masa molar de 84.31.

16.29 3.35×10^3 ppm

16.31 6.333%

16.33 22.08%

16.35 3.93%

16.37 ***a)*** 10.09% ***b)*** 21.64% ***c)*** 47.61% ***d)*** 35.81%

16.39 15.23% de $(NH_4)_2SO_4$ y 24.39% NH_4NO_3

16.41 28.56% $NaHCO_3$; 45.85% Na_2CO_3 y 25.59% H_2

16.43 ***a)*** 12.93 mL ***b)*** 16.17 mL
c) 24.86 mL ***d)*** 22.64 mL

16.45 ***a)*** 4.31 mg/mL NaOH
b) 7.985 mg/mL $NaHCO_3$ y 4.358 mg/mL Na_2CO_3
c) 3.455 mg/mL Na_2CO_3 y 4.396 mg/mL NaOH
d) 8.215 mg/mL Na_2CO_3
e) 13.462 mg/mL $NaHCO_3$

16.47 ***a)*** 126.066 ***b)*** 63.03

Capítulo 17

17.1 ***a)*** Un *ligando* es una especie que contiene uno o más grupos donadores de pares de electrones para formar enlaces con iones metálicos.
c) Un *agente quelante tetradentado* contiene cuatro pares de electrones donadores localizados en posiciones que les permiten a todos formar enlaces con iones metálicos y, por lo tanto, formar dos anillos.
e) Las *valoraciones argentométricas* se basan en la formación de precipitados con disoluciones estándar de nitrato de plata.

g) En una *valoración por desplazamiento de* EDTA, un exceso no medido de una disolución que contiene el complejo de EDTA con magnesio o zinc se agrega a la disolución de un analito que forma un complejo más estable que el del magnesio o el zinc. Los iones magnesio o zinc liberados se valoran entonces con una disolución estándar de EDTA.

17.3 Valoración directa *1)*, valoración por retroceso *2)*, y valoración por desplazamiento *3)*. El método *1)* es simple, rápido, pero requiere un reactivo estándar. El método *2)* es ventajoso para aquellos metales que reaccionan muy lentamente con el EDTA o con muestras que forman precipitados. El método 3) es particularmente útil cuando no existen indicadores satisfactorios disponibles para la valoración directa.

17.4 ***a)***

$$Ag^+ + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)^- \qquad K_1 = \frac{[Ag(S_2O_3)^-]}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]}$$

$$Ag(S_2O_3)^- + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{3-}$$

$$K_2 = \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[Ag(S_2O_3)^-][S_2O_3^{2-}]}$$

17.5 La constante de formación global, β_n, es igual al producto de las constantes individuales de cada paso.

17.7 El método de Fajans involucra una valoración directa, mientras que el método de Volhard requiere de dos disoluciones estándar y de un paso de filtración.

17.9 En las etapas iniciales de una valoración de precipitación, uno de los iones de la red cristalina está en exceso, y su carga determina el signo de la carga de las partículas. Después del punto de equivalencia, los iones con carga opuesta están en exceso y determinan el signo de la carga.

17.11 ***a)***

$$\alpha_1 = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$

b)

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

c)

$$\alpha_3 = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

17.13

$$\beta_3' = (\alpha_2)^3 \beta_3 = \frac{[Fe(Ox)_3^{3-}]}{[Fe^{3+}](c_T)^3}$$

17.15

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

Al obtener el logaritmo en ambos lados, $\log \beta_n = \log[ML_n] - \log[M]\ 2 - n\log[L]$. Al convertir el lado derecho en funciones *p*, $\log \beta_n = pM + npL - pML_n$.

17.17 0.00918 M

17.19 ***a)*** 32.28 mL ***b)*** 14.98 mL ***c)*** 32.28 mL

17.20 ***a)*** 34.84 mL ***c)*** 45.99 mL ***e)*** 32.34 mL

17.21 3.244%

17.23 ***a)*** 51.78 mL ***c)*** 10.64 mL ***e)*** 46.24 mL

17.25 ***a)*** 44.70 mL ***c)*** 14.87 mL

17.27 1.216%

17.29 184.0 ppm Fe^{2+} y 213.1 ppm Fe^{2+}

17.31 55.16% Pb y 44.86% Cd

17.33 83.75% ZnO y 0.230% Fe_2O_3

17.34 31.48% NaBr y 48.57% $NaBrO_3$

17.36 13.72% Cr, 56.82% Ni, y 27.44% Fe

17.38 ***a)*** 4.7×10^9 ***b)*** 1.1×10^{12} ***c)*** 7.5×10^{13}

17.42 ***a)*** 570.5 ppm ***b)*** 350.5 ppm ***c)*** 185.3 ppm

Capítulo 18

18.1 ***a)*** La *oxidación* es el proceso en el que una especie pierde uno o más electrones.

c) Un *puente salino* es un dispositivo que provee contacto eléctrico pero previene que las disoluciones disímiles se mezclen en una celda electroquímica.

e) La *ecuación de Nernst* relaciona el potencial con las concentraciones (estrictamente, actividades) de los participantes en una semicelda electroquímica.

18.2 ***a)*** El *potencial de electrodo* es el potencial de una celda electroquímica en el que un electrodo estándar de hidrógeno desempeña la función de electrodo de referencia izquierdo y la semicelda de interés está a la derecha.

c) El *potencial de electrodo estándar* es el potencial de una celda que consiste en la semirreacción de interés a la derecha y en un electrodo estándar de hidrógeno a la izquierda. Las actividades de todos los participantes en la semirreacción están especificadas como si tuvieran un valor de uno.

18.3 ***a)*** La *oxidación* es el proceso en el que una sustancia pierde electrones; un *agente oxidante* causa la pérdida de electrones.

c) El *cátodo* es el electrodo en el que ocurre la reducción. El *electrodo derecho* es el electrodo a la derecha del diagrama de celda.

e) El *potencial de electrodo estándar* es el potencial de una celda en la que el electrodo estándar de hidrógeno actúa como electrodo de referencia a la izquierda y todos los participantes en el proceso del electrodo derecho tienen una actividad igual a uno. El *potencial formal* difiere en que las *concentraciones* molares de todos los reactivos y productos son iguales a uno y las concentraciones de otras especies en la disolución se especifican cuidadosamente.

18.4 El primer potencial estándar es para una disolución saturada con I_2, el cual tiene una actividad de $I_2(ac)$ significativamente menor que uno. El segundo potencial es para una semicelda *hipotética* en la que la actividad de $I_2(ac)$ es igual a la unidad.

18.5 Mantener la disolución saturada con $H_2(g)$. Solo entonces la actividad de hidrógeno se vuelve constante y el potencial de electrodo es constante y reproducible.

18.7 ***a)*** $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$

c) $2NO_3^- + Cu(s) + 4H^+ \rightarrow 2NO_2(g) + 2H_2O + Cu^{2+}$

e) $Ti^{3+} + Fe(CN)_6^{3-} + H_2O \rightarrow TiO^{2+} + Fe(CN)_6^{4-} + 2H^+$

g) $2Ag(s) + 2I^- + Sn^{4+} \rightarrow 2AgI(s) + Sn^{2+}$

i) $5HNO_2 + 2MnO_4^- + H^+ \rightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$

18.8 ***a)*** Agente oxidante Fe^{3+}; Fe^{3+} 1 $e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$; agente reductor Sn^{2+}; $Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+}$ 1 $2e^-$

c) Agente oxidante NO_3^-, $NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons NO_2(g) + H_2O$; agente reductor Cu; $Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$

e) Agente oxidante $Fe(CN)_6^{3-}$; $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$; agente reductor Ti^{3+};
$Ti^{3+} + H_2O\ \ TiO^{2+} + 2H^+ + e^-$

g) Agente oxidante Sn^{4+}; $Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$; agente reductor Ag;
$Ag(s) + I^- \rightleftharpoons AgI(s) + e^-$

i) Agente oxidante MnO_4^-; $MnO_4^- + 8H^+ + 5\ e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$
Agente reductor HNO_2; $HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 3H^+ + 2e^-$

18.9 ***a)*** $MnO_4^- + 5VO^{2+} + 11H_2O \rightarrow Mn^{2+} + 5V(OH)_4^+ + 2H^+$

c) $Cr_2O_7^{2-} + 3U^{4+} + 2H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3UO_2^{2+} + H_2O$

e) $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$

g) $HPO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 3OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + 2MnO_4^{2-} + 2H_2O$

i) $V^{2+} + 2V(OH)_4^+ + 2H^+ \rightarrow 3VO^{2+} + 5H_2O$

18.11 ***a)***

$AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-$	$V^{2+} \rightleftharpoons V^{3+} + e^-$
$^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti^+$	$Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-} + e^-$
$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$	$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	$Ag(s) + Br^- \rightleftharpoons AgBr(s) + e^-$
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	$Ti^+ \rightleftharpoons Ti^{3+} + 2e^-$

b), c)	E^0
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2.01
$Ti^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti^+$	1.25
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0.36
$AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-$	0.073
$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$	−0.256
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	−0.763

18.13 ***a)*** 0.295 V ***b)*** 0.193 V ***c)*** −0.149 V
d) 0.061 V ***e)*** 0.002 V
18.16 ***a)*** 0.75 V ***b)*** 0.192 V ***c)*** −0.385 V
d) 0.278 V ***e)*** 0.177 V ***f)*** 0.86 V
18.18 ***a)*** −0.281 V ánodo ***b)*** −0.089 V ánodo
c) 1.016 V cátodo ***d)*** 0.165 V cátodo
e) 0.012 V cátodo
18.20 0.390 V
18.22 −0.96 V
18.24 −1.25 V
18.25 0.13 V

Capítulo 19

19.1 El potencial de electrodo de un sistema que contiene dos o más pares redox es el potencial de electrodo de todos los procesos de semicelda de equilibrio en el sistema.

19.2 ***a)*** El *equilibrio* es el estado que asume un sistema después de cada adición de reactivo. La *equivalencia* se refiere a un estado de equilibrio particular cuando se ha añadido una cantidad estequiométrica de titulante.

19.4 Antes del punto de equivalencia se calculan datos de potencial del potencial de estándar del analito y las concentraciones analíticas del analito y el producto. Los datos del punto de post−equivalencia se basan en el potencial estándar para el titulante y en sus concentraciones analíticas. El potencial en el punto de equivalencia se calcula a partir de los dos potenciales estándar y de la relación estequiométrica entre el analito y el titulante.

19.6 Se obtendrá una curva de valoración asimétrica siempre que el titulante y el analito reaccionen en una relación diferente a 1:1.

19.8 ***a)*** 0.420 V, oxidación a la izquierda, reducción a la derecha.
b) 0.019 V, oxidación a la izquierda, reducción a la derecha.
c) 0.416 V, oxidación a la izquierda, reducción a la derecha.
d) −0.393 V, reducción a la izquierda, oxidación a la derecha.
e) −0.204 V, reducción a la izquierda, oxidación a la derecha.
f) 0.726 V, oxidación a la izquierda, reducción a la derecha.
19.9 ***a)*** 0.615 V ***c)*** −0.333 V
19.11 ***a)*** 2.2×10^{17} ***c)*** 3×10^{22}
e) 9×10^{37} ***g)*** 2.4×10^{10}
19.14 ***a)*** fenosafranina
c) tetrasulfonato índigo o azul de metileno
e) erioglaucina A ***g)*** ninguno

Capítulo 20

20.1 ***a)*** $2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \rightarrow 10SO_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+$
c) $H_2O_2 + U^{4+} \rightarrow UO_2^{2+} + 2H^+$
e) $2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$

20.2 Solo en presencia del ion Cl^- la Ag se vuelve un agente reductor suficientemente bueno para ser útil para las pre−reducciones.

20.4 Las disoluciones estándar de reductores son susceptibles a la oxidación del aire.

20.6 Las disoluciones de permanganato recién preparadas se contaminan de manera inevitable con pequeñas cantidades de dióxido de manganeso sólido, el cual cataliza la descomposición posterior del ion permanganato.

20.8 Las disoluciones de $K_2Cr_2O_7$ se utilizan ampliamente para la titulación por retroceso de disoluciones de Fe^{2+} cuando este último se utiliza como reductor estándar para la determinación de agentes oxidantes.

20.10 Cuando un volumen medido de una disolución estándar de KIO_3 se introduce en una disolución ácida que contiene un exceso del ion yoduro, se produce una cantidad conocida de yodo como resultado de la reacción:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

20.12 El almidón se descompone en presencia de altas concentraciones de yodo para dar productos que no se comportan como indicadores de manera satisfactoria. Retrasar la adición de almidón hasta que la concentración de yodo es muy pequeña evita la descomposición.

20.13 ***a)*** 0.1238 M ***c)*** 0.02475 M ***e)*** 0.03094 M
20.14 Disolver 8.350 g de $KBrO_3$ en agua y diluir a 1.000 L.
20.16 0.1147 M
20.18 81.71%
20.20 0.0266 M
20.22 1.199%
20.24 2.056%
20.26 11.2 ppm
20.28 0.0426 mg/mL de muestra

Capítulo 21

21.1 ***a)*** Un *electrodo indicador* es un electrodo utilizado en potenciometría que responde a variaciones en la actividad de un ion analito o una molécula.
c) Un *electrodo de primera especie* es un electrodo de metal que responde a la actividad de su catión en disolución.

21.2 ***a)*** Un *potencial de unión líquida* es el potencial que se desarrolla a través de la interfaz entre dos disoluciones que tienen diferentes composiciones electrolíticas.
c) El *potencial de asimetría* es el potencial que se desarrolla a través de una membrana sensible a iones cuando las concentraciones del ion son las mismas en ambos lados de la membrana. Este potencial surge de las diferencias entre la superficie interna y externa de la membrana.

21.3 ***a)*** Una valoración generalmente es más exacta que las mediciones de potencial de electrodo. Por lo tanto, si se necesita una exactitud de ppt, se debe escoger la valoración.
b) Los potenciales de electrodo están relacionados a la actividad del analito. Por lo tanto, se eligen las mediciones de potencial cuando se desea conocer la actividad.

21.5 El potencial surge de la diferencia entre las posiciones del equilibrio de disociación en cada una de las dos superficies. Estos equilibrios están descritos por:

$$\underset{\text{membrana}}{H^+Gl^-} \rightleftharpoons \underset{\text{disolución}}{H^+} + \underset{\text{membrana}}{Gl^-}$$

La superficie expuesta a la disolución que tiene la concentración más alta de H^+ se vuelve positiva con respecto a la otra superficie. Esta diferencia de cargas, o potencial, sirve como parámetro analítico cuando el pH de la disolución en un lado de la membrana permanece constante.

21.7 Las incertidumbres incluyen 1) el error ácido en disoluciones de alta acidez, 2) el error alcalino en disoluciones altamente básicas, 3) el error que surge cuando la fuerza iónica de los estándares de calibración es diferente a la de la disolución de analito, 4) incertidumbres en el pH de las disoluciones amortiguadoras estándar, 5) potenciales de unión no reproducibles con disoluciones de baja fuerza iónica, y 6) deshidratación de la superficie de trabajo.

21.9 El *error alcalino* surge cuando se utiliza un electrodo de vidrio para medir el pH de disoluciones que tienen valores de pH de

entre 10 y 12 o más. En presencia de iones de álcali, la superficie de vidrio se hace responsiva no solo a los iones hidrógeno sino también a los iones de metales alcalinos. Como resultado, los valores de pH son más bajos.

21.11 *b)* El *potencial de unión* para un electrodo de membrana es un potencial que se desarrolla cuando la membrana separa dos disoluciones que tienen concentraciones diferentes de un catión o un anión que la membrana une de manera selectiva.

d) La membrana en un electrodo de F^- de estado sólido es LaF_3 cristalino, el cual se disocia de acuerdo con la ecuación al ser sumergido en la disolución acuosa.

$$LaF_3(s) \rightleftharpoons La^{3+} + 3F^-$$

Un potencial límite se desarrolla a través de esta membrana cuando separa dos disoluciones de diferente concentración de ion F^-.

21.12 La medición potenciométrica directa de pH provee una medida de la actividad de equilibrio de iones hidronios en la muestra. Una valoración potenciométrica proporciona información sobre la cantidad de protones reactivos, tanto ionizados como no ionizados, en la muestra.

21.15 *a)* 0.354 V
b) SCE || IO^{3-} (x M), $AgIO_3$(saturada)|Ag
c) $(E_{\text{celda}} - 0.110)/0.0592$
d) 3.31

21.17 *a)* SCE || I^- (x M), AgI (saturada)|Ag
c) SCE || PO_4^{3-} (x M), Ag_3PO_4 (saturada)|Ag

21.19 *a)* 3.36
c) 2.43

21.20 6.32

21.21 *a)* 12.47, 3.42×10^{-13} M
b) 5.47, 3.41×10^{-6} M
c) Para ***a)***, el pH debe ser de 12.43 a 12.50 y a_{H^+} en el intervalo de 3.17 a 3.70×10^{-13}M.
Para ***b)***, el pH debe estar en el intervalo de 5.43 a 5.50 y a_{H^+} en el de 3.16×10^{-6} a 3.69×10^{-6} M.

21.22 173.7 g/mol

21.26 3.5×10^{-4} M

Capítulo 22

22.1 *a)* En la *polarización por concentración*, la corriente en una celda electroquímica está limitada por la velocidad a la que los reactivos son llevados o son removidos de la superficie de uno o ambos electrodos. En la *polarización cinética*, la corriente está limitada por la velocidad a la que los electrones son transferidos entre las superficies de los electrodos y el reactivo en la disolución. Para ambos tipos, la corriente es no lineal con relación al potencial de celda.

c) La *difusión* es el movimiento de especies bajo la influencia de un gradiente de concentración. La *migración* es el movimiento de un ion bajo la influencia de una fuerza electrostática de atracción o repulsión.

e) El *circuito de electrólisis* consta de un electrodo de trabajo y un contraelectrodo. El *circuito de control* regula el potencial aplicado de tal manera que el potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia en el circuito de control sea constante y se encuentre en un nivel deseado.

22.2 *a)* El *potencial óhmico*, o caída *IR*, de una celda es el producto de la corriente en la celda en amperes y la resistencia eléctrica de la celda en ohms.

c) En la *electrólisis de potencial controlado*, el potencial aplicado a una celda se ajusta de manera continua para mantener un potencial constante entre el electrodo de trabajo y un electrodo de referencia.

e) La *eficiencia de la corriente* es una medida de la concordancia entre el número de faradays de carga y el número de moles de reactivo oxidado o reducido en un electrodo de trabajo.

22.3 La *difusión* surge de las diferencias de concentración entre la superficie del electrodo y la disolución mayor. La *migración* es el resultado de la atracción o repulsión electrostática. La *convección* es el resultado de la agitación, la vibración o diferencias de temperatura.

22.5 Temperatura, agitación, concentraciones de reactivo, presencia o ausencia de otros electrolitos y el área de superficie del electrodo.

22.7 Producto gaseoso, particularmente cuando el electrodo es un metal suave como el mercurio, el zinc o el cobre; bajas temperaturas; y altas densidades de corriente.

22.9 Los métodos potenciométricos se llevan a cabo bajo condiciones de cero corriente, y el efecto de la medición en la concentración de analito por lo general es indetectable. En contraste, los métodos electrogravimétricos y coulombimétricos dependen de la presencia de una corriente neta y de una reacción de celda neta. Dos fenómenos adicionales, la caída de IR y la polarización, deben considerarse en los métodos electrogravimétricos y coulombimétricos donde hay corriente presente. Por último, la medición final en los métodos electrogravimétricos y coulombimétricos es la masa del producto producido electrolíticamente, mientras que en los métodos potenciométricos es el potencial de celda.

22.11 Las especies producidas en el contraelectrodo son interferencias de potencial por reacción con los productos en el electrodo de trabajo.

22.13 *b)* 5.5×10^{16}

22.14 *a)* −0.732 V ***c)*** −0.352 V

22.15 −0.788 V

22.17 *a)* −0.673 V ***b)*** −0.54 V ***c)*** −1.71 V ***d)*** −1.85 V

22.19 *a)* 3.6×10^{-6} M ***b)*** −0.425 V
c) Si el cátodo se mantiene entre −0.425 V y −0.438 V, la separación cuantitativa es posible, en teoría.

22.21 *a)* 0.231 V ***b)*** 7.6×10^{-21} M
c) −0.12 a −0.398 V

22.22 *a)* 0.237 V ***c)*** 0.0513 V ***e)*** 0.118 V
g) 0.264 V ***i)*** 0.0789 V

22.23 *a)* 16.0 min ***b)*** 5.34 min

22.25 132.0 g/eq

22.27 173 ppm

22.29 3.56%

22.34 50.9 μg

22.35 2.73×10^{-4} g

Capítulo 23

23.1 *a)* La *voltametría* es una técnica analítica que se basa en la medición de la corriente que se desarrolla en un pequeño electrodo a medida que se varía el potencial aplicado. La *amperometría* es una técnica en la cual la corriente limitante se mide a un potencial constante.

c) La *voltametría de pulso diferencial* y la de *onda cuadrada* difieren en el tipo de secuencia de pulso utilizado, como se muestra en las figuras 23.1*b*, 23.1*c* y 23.27.

e) En voltametría, una *corriente limitante* es una corriente independiente del potencial aplicado y limitada por la velocidad a la que el reactivo es llevado a la superficie del electrodo por migración, convección o difusión. Una *corriente de difusión* es una corriente limitante que aparece cuando el transporte del analito es únicamente por difusión.

g) El *potencial de onda media* está estrechamente relacionado con el *potencial estándar* para una reacción reversible. Esto es,

$$E_{1/2} = E_A^0 - \frac{0.0592}{n}\log\left(\frac{k_A}{k_B}\right)$$

donde k_A y k_B son constantes que son proporcionales a los coeficientes de difusión del analito y el producto. Cuando estos son aproximadamente iguales, el potencial de onda media y el potencial estándar son, en esencia, iguales.

23.3 En la mayoría de los procedimientos electroanalíticos se usa una alta concentración del electrolito de soporte para minimizar la contribución de la migración a la polarización por concentración. El electrolito de soporte también reduce la resistencia de la celda, la cual disminuye la caída de IR.

23.5 La mayoría de los procesos de electrodos orgánicos consumen o producen iones hidrógeno. A menos que se utilicen disoluciones amortiguadoras, ocurren marcados cambios de pH en la superficie del electrodo a medida que procede la reacción.

23.7 El propósito del paso de electrodepósito en el análisis de redisolución es preconcentrar al analito en la superficie del electrodo de trabajo y separarlo de muchas especies interferentes.

23.9 Un gráfico de E_{apl} contra $\log \frac{i}{i_l - i}$ debería producir una línea recta con pendiente $\frac{-0.0592}{n}$, y n se obtiene fácilmente a partir de la pendiente.

23.12 $.7 \times 10^{-3}\%$ Cu^{2+} removido.

23.13 1.77×10^{-4} M

Capítulo 24

24.1 El color amarillo aparece debido a que la disolución absorbe luz azul en la región de longitudes de onda de 435 a 480 nm y transmite su color complementario (amarillo). El color púrpura aparece debido a que la radiación verde (500 a 560 nm) es absorbida y su color complementario (púrpura) es transmitido.

24.2 ***a)*** La absorbancia, A, es el logaritmo negativo de la transmitancia, T ($A = -\log T$).

24.3 Las desviaciones de la linealidad pueden ocurrir debido a la radiación policromática, cambios químicos desconocidos, luz desviada e interacciones moleculares o iónicas a altas concentraciones.

24.6 ***a)*** 1.13×10^{18} Hz ***c)*** 4.32×10^{14} Hz
e) 1.53×10^{13} Hz

24.7 ***a)*** 253.0 cm ***c)*** 286 cm

24.9 ***a)*** 3.33×10^{3} $cm2^{-1}$ a 667 cm^{-1}
b) 1.00×10^{14} Hz a 2.00×10^{13} Hz

24.11 $\lambda = 1.36$ m; $E = 1.46 \times 10^{-25}$ J

24.12 ***a)*** 436 nm

24.13 ***a)*** ppm^{-1} cm^{-1} ***c)*** $\%^{-1}$ cm^{-1}

24.14 ***a)*** 92.1% ***c)*** 41.8% ***e)*** 32.7%

24.15 ***a)*** 0.565 ***c)*** 0.514 ***e)*** 1.032

24.18 ***a)*** $\%T = 67.3$, $a = 0.0211$ cm^{-1} ppm^{-1}, $c = 4.07 \times 10^{-5}$ M, $c_{ppm} = 8.13$ ppm
c) $\%T = 30.2$, $a = 0.0397$ cm^{-1} ppm^{-1}, $c = 6.54 \times 10^{-5}$M, $c_{ppm} = 13.1$ ppm
e) $A = 0.638$, $\%T = 23.0$, $a = 0.0187$ cm^{-1} ppm^{-1}, $c_{ppm} = 342$ ppm
g) $\%T = 15.9$, $e = 3.17 \times 10^{3}$ L mol^{-1} cm^{-1}, $a = 0.0158$ cm^{-1} ppm^{-1}, $c = 1.68 \times 10^{-4}$ M
i) $A = 1.28$, $a = 0.0489$ cm^{-1} ppm^{-1}, $b = 5.00$ cm, $c = 2.62 \times 10^{-5}$ M

24.21 ***a)*** 0.238 ***b)*** 0.476
c) 0.578 y 0.334 ***d)*** 0.539

24.23 ***a)*** 0.528 ***b)*** 29.6% ***c)*** 2.27×10^{-5} M

24.25 $A' = 1.81$, error $= -13.6\%$

Capítulo 25

25.1 ***a)*** Los *fototubos* constan de una superficie fotoemisiva única (cátodo) y de un ánodo empacado al vacío. Exhiben poca corriente de oscuridad pero no tienen amplificación inherente. Los *fotodiodos de estado sólido* son dispositivos semiconductores de unión *pn* que responden a la luz incidente formando pares electrón–hueco. Son más sensibles que los fototubos pero menos sensibles que los tubos fotomultiplicadores.
c) Los *filtros* aíslan una sola banda de longitudes de onda y proporcionan una selección de longitudes de onda de baja resolución adecuada para el trabajo cuantitativo. Los *monocromadores* producen una alta resolución para trabajo cualitativo y cuantitativo. Con los monocromadores se puede variar la longitud de onda de manera continua, mientras que este tipo de manipulación no se puede hacer con filtros.

25.3 Los análisis cuantitativos pueden tolerar aperturas relativamente amplias, ya que por lo general las mediciones se llevan a cabo en un máximo de longitud de onda donde la pendiente del espectro $dA/d\lambda$ es más o menos constante. Los análisis cualitativos requieren aperturas estrechas para que cualquier estructura fina en el espectro sea resuelta.

25.5 El yodo prolonga la vida de la lámpara y permite que opere a temperaturas más altas. El yodo se combina con el tungsteno gaseoso que se sublima del filamento y provoca que el metal se redeposite, añadiendo así tiempo de vida a la lámpara.

25.6 ***a)*** Los *espectrofotómetros* tienen monocromadores para operar en múltiples longitudes de onda y para procurar el espectro, mientras que los *fotómetros* utilizan filtros para operar a longitudes de onda fijas. Los espectrofotómetros son más complejos y más caros que los fotómetros.
c) Tanto un *monocromador* como un *policromador* utilizan una rejilla de dispersión para dispersar el espectro, pero el monocromador únicamente contiene una apertura de salida y un detector, mientras que un policromador contiene múltiples aperturas de salida y detectores. Un monocromador se puede utilizar para monitorear una longitud de onda a la vez, mientras que un policromador puede monitorear varias longitudes de onda discretas de manera simultánea.

25.7 ***a)*** 0.73 µm (730 nm) ***c)*** 1.45 µm (1450 nm)

25.9 ***a)*** 1010 nm para 2870 K y 967 nm para 3000 K.
b) 386 W/cm^2 para 2870 K y 461 W/cm^2 para 3000 K.

25.11 ***a)*** El 0% de transmitancia se mide sin que haya luz llegando al detector y es una medición de la corriente de oscuridad.
b) El ajuste al 100% de transmitancia se hace con un blanco en la trayectoria de la luz y compensa para cualquier pérdida por absorción o reflección en la celda y en la óptica.

25.13 Los espectrómetros IR de transformada de Fourier tienen las ventajas de tener mayor velocidad y sensibilidad, mejor poder de enfoque de luz, una selección de onda más precisa, un diseño mecánico más simple, y la eliminación de luz dispersa y emisión IR.

25.14 ***a)*** $\%T = 23.84$ y $A = 0.623$
c) $\%T = 5.7$

25.15 ***b)*** $A = 0.509$ ***d)*** $T = 0.096$

25.17 Un *detector de fotones* produce una corriente o voltaje como resultado de la emisión de electrones desde una superficie fotosensitiva cuando es golpeada por fotones. Un *detector térmico* consiste en una superficie oscurecida para absorber radiación infrarroja y producir un aumento de temperatura. El detector térmico produce una señal eléctrica cuya magnitud está relacionada a la temperatura y, por lo tanto, a la intensidad de la radiación infrarroja.

25.19 Un *fotómetro de absorción* y un *fotómetro de fluorescencia* constan de los mismos componentes. Su principal diferencia radica en la localización del detector. En un fluorómetro, el detector está posicionado a un ángulo de 90º con respecto a la dirección del haz desde la fuente, de manera que lo que se detecte sea emisión en vez de transmisión. Además, generalmente se posiciona un filtro frente al detector para remover radiación proveniente del haz de excitación que pudiera resultar en dispersión y en otros procesos

no fluorescentes. En el fotómetro de transmisión, el detector se alinea con la fuente, el filtro y el detector.

25.21 ***a)*** Un *transductor* convierte cantidades como la intensidad de luz, el pH, la masa y la temperatura en señales eléctricas que pueden ser amplificadas, manipuladas y finalmente convertidas a números proporcionales a la magnitud de la cantidad original.

c) Un *semiconductor tipo n* contiene electrones no enlazados (por ejemplo, producidos dopando silicio con un elemento del grupo V).

e) Una *capa de depleción* es el resultado de aplicar un sesgo inverso a un dispositivo tipo unión−*pn*. La mayoría de los acarreadores son arrastrados lejos de la unión dejando atrás una capa de depleción no conductiva.

Capítulo 26

26.1 ***a)*** Los *espectrofotómetros* utilizan una rejilla o un prisma para proporcionar bandas estrechas de radiación, mientras que los *fotómetros* utilizan filtros. Los espectrofotómetros son más versátiles y pueden obtener espectros completos. Los fotómetros son simples, resistentes y de bajo costo, y tienen un rendimiento de luz más alto.

c) Los *espectrofotómetros de arreglo de diodos* detectan el intervalo espectral completo de manera simultánea y pueden producir un espectro en menos de un segundo. Los *espectrofotómetros convencionales* requieren varios minutos para escanear el espectro.

26.3 Concentración de electrolito, pH, temperatura, naturaleza del disolvente y sustancias interferentes.

26.5 $c_{\text{min}} = 1.1 \times 10^{-5}$ M; $c_{\text{máx}} = 9.7 \times 10^{-5}$ M

26.7 $c_{\text{min}} = 1.2 \times 10^{-4}$ M; $c_{\text{máx}} = 2.4 \times 10^{-3}$ M

26.9 ***a)*** $A = 0.611$; $T = 0.245$ ***c)*** $T = 0.060$

26.10 ***b)*** $A = 0.503$ ***d)*** $T = 0.099$

26.13 La absorbancia debe disminuir de manera aproximadamente lineal con el volumen de titulante hasta el punto final. Después del punto final, la absorbancia se vuelve independiente del volumen de titulante.

26.16 0.200 ppm de Fe

26.18 132 ppm de Co y 248 ppm de Ni

26.20 ***a)*** $A = 0.492$ ***c)*** $A = 0.190$

26.21 ***a)*** A 5= 0.301 ***b)*** $A = 0.413$ ***c)*** $A = 0.491$

26.22 Para A, pH = 5.60; para C, pH = 4.80

26.25 ***a)*** [P] = 2.08×10^{-4} M; [Q] = 4.90×10^{-5} M

c) [P] = 8.36×10^{-5} M; [Q] = 6.10×10^{-5} M

e) [P] = 2.11×10^{-4} M; [Q] = 9.64×10^{-5} M

26.26 ***b)*** $A = 0.03939_{c\text{Fe}} - 0.001008$

c) $s_m = 1.1 \times 10^{-4}$, y $s_b = 2.7 \times 10^{-3}$

26.28 ***a)*** Complejo 1:1 ***b)*** 1.4×10^4 L mol^{-1} cm^{-1}

26.30 ***a)*** Complejo 1:1

b) $\varepsilon = 1400 \pm 200$ L mol^{-1} cm^{-1}

c) $K_f = 3.78 \times 10^5$

26.33 *1)* 740 cm^{-1} estiramiento C—Cl; *2)* 1270 cm^{-1} CH_2 movimiento; *3)* 2900 cm^{-1} alifático estiramiento C−H.

Capítulo 27

27.1 ***a)*** La *fluorescencia* es un fenómeno fotoluminiscente en el que los átomos o moléculas son excitados por absorción de radiación electromagnética y posteriormente se relajan al estado basal, liberando el exceso de energía como fotones.

c) La *conversión interna* es la relajación no radiactiva de una molécula desde un nivel vibracional de baja energía de un estado electrónico excitado a un nivel vibracional de alta energía de un estado electrónico más bajo.

e) El *desplazamiento de Stokes* es la diferencia en longitud de onda entre la radiación utilizada entre la fluorescencia excitada y la longitud de onda de la radiación emitida.

g) El *efecto de filtro interno* es el resultado de una absorción excesiva del haz incidente (absorción primaria) o absorción del haz emitido (absorción secundaria).

27.3 ***a)*** La fluoresceína, debido a su gran rigidez estructural provocada por los puentes formados por los grupos –O−.

27.5 Los compuestos orgánicos que contienen anillos aromáticos suelen exhibir fluorescencia. Las moléculas rígidas o los sistemas de anillos múltiples tienden a tener rendimientos cuánticos de fluorescencia mayores, mientras que las moléculas flexibles generalmente tienen rendimientos cuánticos menores.

27.7 Un fluorómetro de filtro consiste en una fuente de luz, un filtro para seleccionar la longitud de onda de excitación, un contenedor simple, un filtro de emisión y un transductor/dispositivo de lectura. Un espectrofluorómetro tiene dos monocromadores que son los selectores de longitud de onda.

27.9 Los fluorómetros son más sensibles debido a que los filtros permiten que más radiación de excitación alcance la muestra y que más radiación emitida alcance el transductor. Además, los fluorómetros son menos costosos y más resistentes que los espectrofluorómetros, lo que los hace adecuados para la cuantificación de rutina y para aplicaciones de análisis remoto.

27.10 ***b)*** $I_{\text{rel}} = 22.3c_{\text{NADH}} + 0.0004$.

d) 0.510 μM NADH

e) 0.016

27.12 533 mg quinina

Capítulo 28

28.1 En la *espectroscopia de emisión atómica,* la fuente de radiación es la misma muestra. La energía para la excitación de los átomos de analito es proporcionada por un plasma, una flama, un horno o un arco eléctrico o chispa. La señal es la intensidad medida de la fuente a la longitud de onda de interés. En la *espectroscopia de absorción atómica,* la fuente de radiación suele ser una fuente lineal, como la lámpara de cátodo hueco, y la señal es la absorbancia. Esta última se calcula a partir de la energía radiante de la fuente y la energía resultante después de que la muestra ha pasado a través de la muestra atomizada.

28.2 ***a)*** La *atomización* es un proceso en el que la muestra, generalmente en disolución, se volatiliza y se descompone para formar vapor atómico.

c) El *ensanchamiento Doppler* es un aumento en el ancho de las líneas atómicas provocado por el efecto Doppler en el que los átomos que se mueven hacia el detector absorben o emiten longitudes de onda que son ligeramente más cortas que aquellas que son absorbidas o emitidas por los átomos que se mueven en ángulo recto hacia el detector. El efecto inverso se observa para átomos que se mueven lejos del detector.

e) Un *plasma* es un gas conductor que contiene grandes concentraciones de iones o electrones.

g) Una *lámpara de cátodo hueco* consta de un ánodo de alambre de tungsteno y de un cátodo cilíndrico sellado en un tubo de vidrio que contiene argón a una presión de 1 a 5 torr. El cátodo se construye a partir o soporta al elemento cuya emisión es deseada.

i) Una *interferencia aditiva,* también llamada interferencia blanco, produce un efecto que es independiente de la concentración de analito. Puede ser eliminada por una disolución del blanco perfecta.

k) Una *interferencia química* aparece cuando una especie interactúa con el analito de tal manera que altera las características de emisión o absorción espectral del analito.

m) Un *agente protectivo* previene que la interferencia forme compuestos estables, pero volátiles, con el analito.

28.3 En la espectroscopia de emisión atómica, la señal analítica es producida por el número relativamente pequeño de átomos *excitados* o iones, mientras que en la absorción atómica la señal es el resultado de la absorción por parte del gran número de

especies *no excitadas*. Cualquier pequeño cambio en las condiciones de la flama tiene una influencia dramática en el número de *especies excitadas*, mientras que dichos cambios tienen un efecto mucho menor sobre las *especies no excitadas.*

28.5 La fuente de radiación se modula para crear una señal de ca en el detector. Se fuerza al detector a rechazar la señal de cd de la flama y mide la señal modulada de la fuente. De esta manera, la emisión de fondo de la flama y la emisión atómica del analito se pueden discriminar entre ellas y se puede prevenir que provoquen un efecto de interferencia.

28.7 La temperatura y la presión en una lámpara de cátodo hueco son mucho menores que las de una flama ordinaria. Como resultado, los efectos de ensanchamiento Doppler y colisional son mucho menores, y se obtienen líneas más estrechas.

28.9 Las temperaturas son altas, los tiempos de permanencia de la muestra son largos, y los átomos y iones se forman en un ambiente casi químicamente inerte. La alta y relativamente constante concentración de electrones lleva a menos interferencias por ionización.

28.11 La geometría radial provee una mejor estabilidad y precisión, mientras que la geometría axial puede conseguir límites de detección más bajos.

28.13 0.504 ppm Pb

28.15 ***b)*** $A_s = \dfrac{\varepsilon b V_s c_s}{V_t} + \dfrac{\varepsilon b V_x c_x}{V_t} = kV_s c_s + kV_x c_x$

c) $m = kc_s$; $b = kV_x c_x$ ***e)*** $m = 0.00881$; $b = 0.202$

g) 28.0 ($\pm$0.2) ppm Cu

Capítulo 29

29.1 ***a)*** El *Dalton* es una unidad de masa atómica unificada y es igual a 1/12 de la masa de un átomo de ${}^{12}_{6}$C neutro.

c) El *número de masa* es la masa molecular o atómica expresada sin unidades.

e) En un analizador de *tiempo de vuelo*, los iones con casi la misma energía cinética atraviesan una región libre de campo. El tiempo requerido para que un ion alcance el detector al final de la región libre de campo es inversamente proporcional a la masa del ion.

29.3 El quemador de ICP sirve como atomizador y como ionizador.

29.5 Las interferencias son interferencias espectroscópicas y de matriz. En una interferencia espectroscópica, la especie interferente tiene la misma relación masa−carga que el analito. Los efectos de matriz ocurren a altas concentraciones en donde la especie interferente puede interactuar química o físicamente para cambiar la señal del analito.

29.7 La mayor resolución del espectrómetro de doble enfoque permite que los iones de interés se separen mejor de los iones de fondo que con un espectrómetro de cuadrupolo de baja resolución. La alta relación señal−fondo del instrumento de doble enfoque lleva a la obtención de límites de detección más bajos que con el instrumento de cuadrupolo.

29.9 La alta energía del haz de electrones utilizado en las fuentes EI es suficiente para romper algunos enlaces químicos y producir fragmentos de iones.

29.11 El ion seleccionado por el primer analizador se llama ion precursor. Este experimenta descomposición térmica, reacción con un gas de colisión o fotodescomposición para formar iones producto que son analizados por un segundo analizador de masa.

Capítulo 30

30.1 ***a)*** El *orden de una reacción* es la suma numérica de los exponentes de los términos de concentración en la ley de velocidad para la reacción.

c) Las *enzimas* son moléculas orgánicas de alta masa molecular que catalizan reacciones de importancia biológica.

e) La *constante de Michaelis*, K_m, es una importante constante, parecida a las constantes de equilibrio, para la disociación del complejo enzima sustrato. Está definida por la ecuación $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$, donde k_1 y k_{-1} son las constantes de velocidad para las reacciones directa e inversa en la formación del complejo enzima−sustrato. El término k_2 es la constante de velocidad para la disociación del complejo para producir productos.

g) Los *métodos integrales* utilizan formas integradas de las ecuaciones de velocidad para calcular concentraciones a partir de datos cinéticos.

30.3 Las ventajas incluyen las siguientes: 1) las mediciones se hacen relativamente temprano en la reacción, antes de que puedan ocurrir reacciones adicionales; 2) las mediciones no dependen de la determinación de concentración absoluta, sino de las diferencias en concentración; y 3) la selectividad generalmente se aumenta en los métodos de velocidad de reacción, particularmente en los métodos basados en enzimas. Las limitaciones incluyen: 1) baja sensibilidad, 2) mayor dependencia de las condiciones y 3) baja precisión.

30.5 $t_{1/2} = \ln 2/k = 0.693/k$

30.6 ***a)*** 2.01 s ***c)*** 2.093×10^3 s ***e)*** 1.2×10^9 s

30.7 ***a)*** 28.8 s^{-1} ***c)*** 0.288 s^{-1} ***e)*** 1.07×10^4 s^{-1}

30.8 ***a)*** 0.152 ***c)*** 3.3 ***e)*** 10

30.10 ***a)*** 0.2% ***c)*** 0.02% ***e)*** 1.0%
g) 0.05% ***i)*** 6.7% ***k)*** 0.64%

30.12 ***a)*** Graficar 1/velocidad contra 1/[S] para [S] conocida, para obtener una curva de calibración lineal. Medir la velocidad para [S] desconocida, calcular 1/velocidad y $1/[S]_{desconocida}$ a partir de la curva de trabajo y encontrar $[S]_{desconocida}$.

b) La intersección de la curva de calibración es $1/v_{máx}$, y la pendiente es $K_m/v_{máx}$. Se utiliza la pendiente y la intersección para calcular K_m = pendiente/intersección y $v_{máx}$ = 1/intersección.

30.13 5.5 ± 0.2 ppm

30.15 0.045 M

30.17 ***a)*** ≈ 2% completo.
b) Un poco más de 9% completo.

Capítulo 31

31.1 Un *ion colector* es un ion añadido a una disolución que forma un precipitado con el reactivo que arrastra a la especie menor deseada fuera de la disolución.

31.3 Transporte de material y redistribución espacial de los componentes.

31.5 ***a)*** La *elución* es un proceso en el que las especies son lavadas a través de una columna cromatográfica por adiciones de fase móvil recién preparada.

c) La *fase estacionaria* es una fase sólida o líquida que se fija en su lugar. La fase móvil pasa sobre o a través de la fase estacionaria.

e) El *tiempo de retención* es el intervalo de tiempo entre la inyección en la columna y la aparición en el detector.

g) El *factor de selectividad*, α, de una columna hacia las dos especies está dado por la ecuación $\alpha = K_B/K_A$, donde K_B es la constante de distribución de la especie B y K_A es la constante de distribución para la especie retenida con menos fuerza o que eluye más rápido, la especie A.

31.7 Diámetros de partícula grandes para fases estacionarias; diámetros de columna grandes; temperaturas altas (únicamente en cromatografía de gases); para fases estacionarias líquidas, capas gruesas del líquido inmovilizado; y velocidades de flujo muy rápidas o muy lentas.

31.9 Determinar el tiempo de retención, t_R, para un soluto y el ancho de pico en su base, *W*. Calcular el número de platos, *N*, con $N = 16(t_R/W)^2$.

31.11 ***a)*** 0.0246 M ***b)*** 9.62×10^{-3} M
c) 3.35×10^{-3} M ***d)*** 1.23×10^{-3} M

31.13 ***a)*** 75 mL ***b)*** 50 mL ***c)*** 24 mL
31.15 ***a)*** $K = 18.0$ ***b)*** $K = 7.56$
31.16 ***a)*** $K = 91.9$
31.17 ***a)*** $K = 1.53$
b) $[HA]_{aq} = 0.0147$ M; $[A^-] = 0.0378$ M
c) $Ka = 9.7 \times 10^{-2}$
31.19 ***a)*** 12.36 mmol catión/L ***b)*** 619 mg $CaCO_3$/L
31.21 0.02056 M en HCl y 0.0424 M en $MgCl_2$
31.23 9.5 cm/s
31.25 ***a)*** $k_A = 0.74$; $k_B = 3.3$; $k_C = 3.5$; $k_D = 6.0$
b) $K_A = 6.2$; $K_B = 27$; $K_C = 30$; $K_D = 50$
31.30 ***a)*** $N = 6400$ ***b)*** $L = 94$ cm ***c)*** $t_R = 26$ min
31.32 ***a)*** $k_M = 2.55$; $k_N = 2.62$ ***b)*** $\alpha = 1.03$
c) 9.03×10^4 ***d)*** 135 cm ***e)*** $(t_R)_N = 73$ min

Capítulo 32

32.1 En la *cromatografía gas—líquido*, la fase estacionaria es un líquido que está inmovilizado en un sólido. La retención de los componentes de la muestra involucra un equilibrio entre la fase gaseosa y la fase líquida. En la *cromatografía gas—sólido*, la fase estacionaria es una superficie sólida que retiene analitos por adsorción física. La separación involucra el equilibrio de adsorción.

32.3 La cromatografía gas—sólido se utiliza principalmente para separar especies gaseosas de bajo peso molecular, como el dióxido de carbono, el monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno.

32.5 Un cromatograma es una gráfica de la respuesta de un detector contra el tiempo. La posición de los picos, el tiempo de retención, puede revelar la identidad del compuesto que está eluyendo. El área del pico está relacionada con la concentración del compuesto.

32.7 En las *columnas tubulares abiertas o capilares* la fase estacionaria se mantiene en la superficie interna del capilar, mientras que en las *columnas empacadas* la fase estacionaria está soportada en partículas que están contenidas dentro de un tubo de vidrio o metal. Las columnas tubulares abiertas contienen un gran número de platos que permiten la separación rápida de especies estrechamente relacionadas. Su inconveniente son las capacidades de muestra pequeñas.

32.9 El volumen de inyección de muestra, la velocidad de flujo del gas acarreador y la condición de la columna están entre los parámetros que deben ser controlados para obtener la precisión cuantitativa más alta en CG. El uso de un estándar interno puede minimizar el impacto de las variaciones en estos parámetros.

32.11 ***a)*** Ventajas de la conductividad térmica: aplicación general, intervalo lineal amplio, simplicidad, y que no es destructiva.
b) Ventajas de la ionización por flama: alta sensibilidad, intervalo lineal amplio, bajo ruido, resistencia, facilidad de uso, y una respuesta que es altamente independiente de la velocidad de flujo. Desventaja: es destructiva.
c) Ventajas de la captura de electrones: alta sensibilidad y selectividad hacia los compuestos que contienen halógenos y varios otros; no es destructiva.
Desventajas: intervalo lineal pequeño.
d) Ventajas del detector termoiónico: alta sensibilidad para compuestos que contienen nitrógeno y fósforo; buen intervalo lineal.
Desventajas: destructiva y no aplicable a muchos analitos.
e) Ventajas de la fotoionización: versatilidad, no destructiva, intervalo lineal amplio.
Desventajas: no está disponible ampliamente y es cara.

32.13 Las columnas de megaboro son columnas tubulares abiertas que tienen un diámetro interno mayor (530 μm) al de otras columnas tubulares abiertas típicas (150 a 320 μm). Las columnas de megaboro pueden tolerar tamaños de muestra similares a los de las columnas empacadas, aunque tienen características de desempeño mucho mejores.

32.15 Generalmente las fases estacionarias líquidas están enlazadas o entrecruzadas con el fin de proveer estabilidad térmica y una fase estacionaria más permanente que no se va a lixiviar de la columna. El enlazado involucra la unión de una capa monomolecular de la fase estacionaria a la superficie de empacamiento por medio de enlaces químicos. El entrecruzamiento involucra el tratamiento de la fase estacionaria mientras está dentro de la columna con un reactivo químico que crea entrecruzamientos entre las moléculas que forman la fase estacionaria.

32.17 Las columnas de sílice fundida tienen mayor fuerza física y flexibilidad que las columnas tubulares abiertas de vidrio y también son menos reactivas hacia los analitos que las columnas de vidrio o metal.

32.19 ***a)*** El ensanchamiento de banda se da por velocidades de flujo muy altas o muy bajas, partículas muy grandes que estén formando parte del empacamiento, capas gruesas de fase estacionaria, baja temperatura, y por velocidades de inyección lentas.
b) La separación de bandas se amplifica manteniendo condiciones en las que k se encuentre en el intervalo de 1 a 10, utilizando partículas pequeñas para empacar, limitando la cantidad de fase estacionaria de tal manera que las coberturas de las partículas sean delgadas, e inyectando la muestra rápidamente.

32.21 A = 21.1%, B = 13.1%, C = 36.4%, D = 18.8% y E = 10.7%.

Capítulo 33

33.1 ***a)*** Sustancias que son de cierta manera volátiles y que son térmicamente estables.
c) Sustancias que son iónicas.
e) Compuestos de alta masa molecular que son solubles en disolventes no polares.
g) Compuestos quirales (enantiómeros).

33.2 ***a)*** En una *elución isocrática*, la composición del disolvente se mantiene constante a lo largo de la elución.
c) En un *empacamiento de fase normal*, la fase estacionaria es bastante polar, y la fase móvil es relativamente no polar.
e) En un *empacamiento de fase enlazada,* la fase estacionaria líquida se mantiene en su lugar enlazándola químicamente al soporte sólido.
g) En una *cromatografía de par iónico*, un contraión orgánico grande se añade a la fase móvil para actuar como reactivo formador de pares iónicos. La separación se logra ya sea a través de la partición del par iónico neutro o como resultado de interacciones electrostáticas entre los iones en la disolución y las cargas en la fase estacionaria que son el resultado de la adsorción del contraión orgánico.
i) La *filtración en gel* es un tipo de cromatografía de exclusión molecular en la que los empacamientos son hidrofílicos y los eluyentes son acuosos. Se utiliza para separar compuestos polares de alta masa molecular.

33.3 ***a)*** Éter dietílico, benceno, n—hexano.

33.4 ***a)*** Acetato de etilo, dimetilamina, ácido acético.

33.5 En la *cromatografía de adsorción*, las separaciones se basan en el equilibrio de adsorción entre los componentes de la muestra y una superficie sólida. En la *cromatografía de partición*, las separaciones se basan en el equilibrio de distribución entre dos líquidos inmiscibles.

33.7 La *filtración en gel* es un tipo de cromatografía por exclusión molecular en la que los empacamientos son hidrofílicos y los

eluyentes son acuosos. Se utiliza para separar compuestos polares de alta masa molecular. La *cromatografía de permeación en gel* es un tipo de cromatografía por exclusión de tamaño en la que los empacamientos son hidrofóbicos y los eluyentes son no acuosos. Se utiliza para la separación de especies no polares de alta masa molecular.

33.9 En una *elución isocrática*, la composición del disolvente se mantiene constante a lo largo de la elución. La elución isocrática funciona adecuadamente para muchos tipos de muestras y es la más fácil de implementar. En la *elución en gradiente* se emplean dos o más disolventes y la composición del eluyente se cambia de manera continua o en etapas a medida que procede la separación. La elución en gradiente se utiliza con más frecuencia para muestras en las que hay algunos compuestos que se separan bien y otros con tiempos de retención extremadamente altos.

33.11 En la *cromatografía iónica en columna supresora*, la columna cromatográfica está seguida de una columna cuyo propósito es convertir los iones utilizados para la elución en especies moleculares que son altamente no iónicas y que, por lo tanto, no interfieren con la detección conductimétrica de las especies de analito. En la *cromatografía iónica de columna única*, la baja capacidad de los intercambiadores iónicos se usa para mantener bajas las concentraciones de iones en la disolución que está eluyendo.

33.13 Una comparación de la tabla 33.1 y la tabla 32.1 sugiere que los detectores para CG que son adecuados para utilizar en HPLC son el espectrómetro de masas, FTIR, y posiblemente la fotoionización. Muchos de los detectores de CG son inadecuados para HPLC debido a que requieren que los componentes del analito que están eluyendo estén en fase gaseosa.

33.15 ***a)*** Para una separación cromatográfica en fase inversa de una mezcla de esteroides, la selectividad, y como consecuencia, la separación, pueden estar influenciadas por los cambios dependientes de la temperatura en los coeficientes de distribución.

b) Para una separación cromatográfica por adsorción de una mezcla de isómeros, la selectividad y, en consecuencia, la separación, pueden estar influenciados por cambios dependientes de temperatura en los coeficientes de distribución.

Capítulo 34

34.1 ***a)*** Especies no volátiles o térmicamente inestables que no contienen grupos cromofóricos.

c) Aniones y cationes inorgánicos, aminoácidos, catecolaminas, fármacos, vitaminas, carbohidratos, péptidos, proteínas, ácidos nucleicos, núcleotidos y polinucleótidos.

e) Proteínas, polímeros sintéticos y partículas coloidales.

34.2 ***a)*** Un *fluido supercrítico* es una sustancia que se mantiene por encima de su temperatura crítica de tal manera que no se puede condensar en un líquido sin importar qué tan grande es la presión.

c) La *cromatografía en capa fina bidimensional* es un método en el que el desarrollo se lleva a cabo con dos disolventes que son aplicados sucesivamente en ángulos rectos uno con respecto al otro.

e) La *concentración crítica de micelas* es el nivel sobre el cual las moléculas surfactantes comienzan a formar agregados estéricos formados de 40 a 100 iones.

34.3 Densidad, viscosidad y la velocidad a la que los solutos difunden.

34.5 ***a)*** Los instrumentos para cromatografía de fluidos supercríticos tienen implementos para controlar y medir la presión de la columna.

b) Los instrumentos de CFS deben ser capaces de operar a presiones de fase móvil mucho más altas que las que se encuentran comúnmente en la CG.

34.7 Su habilidad para disolver moléculas no volátiles grandes, como *n*—alcanos grandes e hidrocarburos aromáticos policíclicos.

34.9 ***a)*** Un aumento en la velocidad de flujo trae como resultado una disminución en el tiempo de retención.

b) Un aumento en la presión produce una disminución en el tiempo de retención.

c) Un aumento en la temperatura trae como resultado una disminución en la densidad de los fluidos supercríticos y, por lo tanto, un aumento en el tiempo de retención.

34.11 El *flujo electroosmótico* es la migración de disolvente hacia el cátodo en una separación electroforética. Este flujo se debe a la doble capa eléctrica que se desarrolla en la interfaz sílice/disolución. A valores de pH mayores a 3, la pared interior del capilar de sílice se carga negativamente llevando a una acumulación de cationes provenientes de la disolución amortiguadora en la doble capa eléctrica adyacente a la pared. Los cationes en esta doble capa son atraídos al cátodo, y dado que están solvatados, arrastran el disolvente con ellos.

34.13 Bajo la influencia de un campo eléctrico, los iones móviles en la disolución son atraídos o repelidos por el potencial negativo de uno de los electrodos. La velocidad de movimiento hacia o lejos del electrodo negativo depende de la carga neta del analito y del tamaño y forma de las moléculas de analito. Estas propiedades varían entre especies. Por lo tanto, la velocidad a la que las moléculas migran bajo la influencia de un campo eléctrico varía, y el tiempo que les lleva atravesar el capilar también varía, haciendo posibles las separaciones.

34.15 2.5 min

34.17 Eficiencias de columna más altas y la facilidad con la que se puede alterar la fase pseudoestacionaria.

34.19 B^+ seguido por A^{2+} seguido por C^{3+}.

Índice

Las páginas en negritas indican el contenido disponible en línea, las referencias a las páginas *t* indican entradas de tablas, las referencias a las páginas *s* indican referencias a ejercicios en hojas de cálculo, las referencias a las páginas LC indican entradas a las láminas a color, y las referencias a las páginas A indican entradas del apéndice.

B

D

E

J

K

L

M

N

O

P

S

T

U

V

W



Y



Z

Material de apoyo

*Pulsaciones de tecla de acceso rápido de Excel para PC**

**Los equivalentes para Macintosh, si es que son diferentes, aparecen entre corchetes*

LLEVA A CABO LA SIGUIENTE TAREA	PULSAR ESTAS COMBINACIONES DE TECLAS
Alterna entre la visualización de los valores de una celda y visualización de las fórmulas de una celda	**Ctrl+` [⌘+`]**
Calcula todas las hojas de cálculo en todos los libros de trabajo abiertos	**F9**
Calcula la hoja de cálculo activa	**Shift+F9**
Cancela una entrada en una celda o en la barra de fórmulas	**Esc**
Completa la entrada en una celda y selecciona la celda situada debajo	**Enter [Return]**
Completa la entrada en una celda y selecciona la celda situada a la izquierda	**Shift+Tab**
Completa la entrada en una celda y selecciona la celda situada a la derecha	**Tab**
Completa la entrada en una celda y selecciona la celda situada arriba	**Shift+Enter**
Copia una fórmula desde una celda arriba de la celda activa hacia la celda o la barra de fórmulas	**Ctrl+'** (Apostrofe) **[⌘+']**
Copia una selección	**Ctrl+C[⌘+C]**
Copia un valor desde una celda situada por arriba de la celda activa a la celda o la barra de fórmulas	**Ctrl+Shift+"** (Comilla) **[⌘+Shift+"]**
Corta una selección	**Ctrl+X [⌘+X]**
Define un nombre	**Ctrl+F3 [⌘+F3]**
Elimina el carácter a la izquierda del punto de inserción, o borra la selección	**Backspace [Delete]**
Elimina el carácter a la derecha del punto de inserción, o borra la selección	**Delete [Del]**
Muestra el cuadro de diálogo de Insertar función	**Shift+F3**
Muestra los consejos clave para los accesos directos de la cinta	**ALT**
Edita el comentario de una celda	**Shift+F2**
Edita la celda activa	**F2 [None]**
Edita la celda activa y la limpia, o borra el carácter anterior en la celda activa a medida que se edita el contenido de la celda	**Backspace [Delete]**
Introduce una fórmula en forma de arreglo	**Ctrl+Shift+Enter**
Llena hacia abajo	**Ctrl+D[⌘+D]**
Llena el intervalo de celdas seleccionado con la entrada actual	**Ctrl+Enter [None]**
Llena a la derecha	**Ctrl+R [⌘+R]**
Formatea el cuadro de diálogo de las celdas	**Ctrl+1 [⌘+1]**
Inserta la fórmula Autosuma	**Alt+=** (Signo de igual) **[⌘+Shift+T]**
Mueve el cursor un carácter hacia arriba, abajo, izquierda o derecha	**Arrow Keys**
Mueve el cursor al principio de la línea	**Home**
Pega un nombre en una fórmula	**F3 [None]**
Pega una selección	**Ctrl+V [⌘+V]**
Repite la última acción	**F4 Or Ctrl+Y [⌘+Y]**
Selecciona la hoja de cálculo entera	**Ctrl+A**
Comienza una fórmula	= (Signo de igual)
Comienza una nueva línea en la misma celda	**Alt+Enter [⌘+Option+Enter]**
Comando para deshacer	**Ctrl+Z[⌘+Z]**

Cintas y pestañas para Microsoft® Excel 2010



Vista extendida de la cinta de Inicio



Vista compacta de la cinta de Inicio



Pestaña de Insertar



Pestaña de Fórmulas



Pestaña de Datos

No se muestran las pestañas de Diseño de página ni las pestañas de Revisar y Vista

MASAS ATÓMICAS INTERNACIONALES

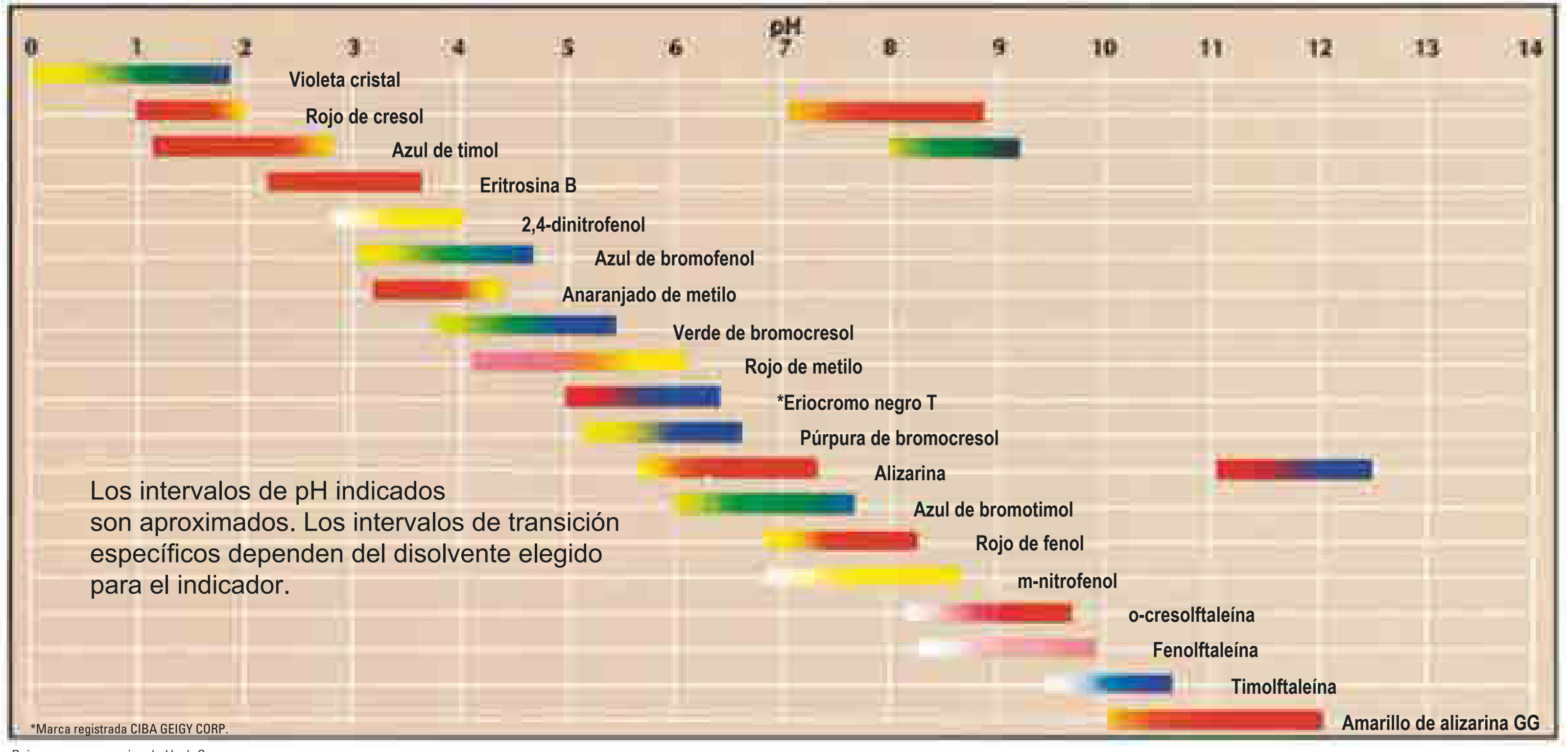
Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica
Actinio	Ac	89	(227)
Aluminio	Al	13	26.9815386
Americio	Am	95	(243)
Antimonio	Sb	51	121.760
Argón	Ar	18	39.948
Arsénico	As	33	74.92160
Astato	At	85	(210)
Azufre	S	16	32.06
Bario	Ba	56	137.327
Berilio	Be	4	9.012182
Berquelio	Bk	97	(247)
Bismuto	Bi	83	208.98040
Bohrio	Bh	107	(270)
Boro	B	5	10.81
Bromo	Br	35	79.904
Cadmio	Cd	48	112.411
Calcio	Ca	20	40.078
Californio	Cf	98	(251)
Carbono	C	6	12.011
Cerio	Ce	58	140.116
Cesio	Cs	55	132.90545
Circonio	Zr	40	91.224
Cloro	Cl	17	35.45
Cobalto	Co	27	58.933195
Cobre	Cu	29	63.546
Copernicio	Cn	112	(285)
Cromo	Cr	24	51.9961
Curio	Cm	96	(247)
Darmstadio	Ds	110	(281)
Disprosio	Dy	66	162.500
Dubnio	Db	105	(268)
Einstenio	Es	99	(252)
Erbio	Er	68	167.259
Escandio	Sc	21	44.955912
Estaño	Sn	50	118.710
Estroncio	Sr	38	87.62
Europio	Eu	63	151.964
Fermio	Fm	100	(257)
Flerovio	Fl	114	(289)
Flúor	F	9	18.9984032
Fósforo	P	15	30.973762
Francio	Fr	87	(223)
Gadolinio	Gd	64	157.25
Galio	Ga	31	69.723
Germanio	Ge	32	72.63
Hafnio	Hf	72	178.49
Hassio	Hs	108	(277)
Helio	He	2	4.002602
Hidrógeno	H	1	1.008
Hierro	Fe	26	55.845
Holmio	Ho	67	164.93032
Indio	In	49	114.818
Iterbio	Yb	70	173.054
Itrio	Y	39	88.90585
Iridio	Ir	77	192.217
Kriptón	Kr	36	83.798
Lantano	La	57	138.90547
Laurencio	Lr	103	(262)
Litio	Li	3	6.94
Livermorio	Lv	116	(293)
Lutecio	Lu	71	174.9668
Magnesio	Mg	12	24.3050
Manganeso	Mn	25	54.938045
Meitnerio	Mt	109	(276)
Mendelevio	Md	101	(258)
Mercurio	Hg	80	200.59
Molibdeno	Mo	42	95.96
Neodimio	Nd	60	144.242
Neón	Ne	10	20.1797
Neptunio	Np	93	(237)
Niobio	Nb	41	92.90638
Níquel	Ni	28	58.6934
Nitrógeno	N	7	14.007
Nobelio	No	102	(259)
Oro	Au	79	196.966569
Osmio	Os	76	190.23
Oxígeno	O	8	15.999
Paladio	Pd	46	106.42
Plata	Ag	47	107.8682
Platino	Pt	78	195.084
Plomo	Pb	82	207.2
Plutonio	Pu	94	(244)
Polonio	Po	84	(209)
Potasio	K	19	39.0983
Praseodimio	Pr	59	140.90765
Prometio	Pm	61	(145)
Protactinio	Pa	91	231.03588
Radio	Ra	88	(226)
Radón	Rn	86	(222)
Renio	Re	75	186.207
Rodio	Rh	45	102.90550
Roentgenio	Rg	111	(280)
Rubidio	Rb	37	85.4678
Rutenio	Ru	44	101.07
Rutherfordio	Rf	104	(265)
Samario	Sm	62	150.36
Seaborgio	Sg	106	(271)
Selenio	Se	34	78.96
Silicio	Si	14	28.085
Sodio	Na	11	22.98976928
Talio	Tl	81	204.38
Tántalo	Ta	73	180.94788
Tecnecio	Tc	43	(98)
Telurio	Te	52	127.60
Terbio	Tb	65	158.92535
Titanio	Ti	22	47.867
Torio	Th	90	232.03806
Tulio	Tm	69	168.93421
Tungsteno	W	74	183.84
Unumpentio	Uup	115	(288)
Ununoctio	Uuo	118	(294)
Ununseptio	Uus	117	(294)
Ununtrio	Uut	113	(284)
Uranio	U	92	238.02891
Vanadio	V	23	50.9415
Xenón	Xe	54	131.293
Yodo	I	53	126.90447
Zinc	Zn	30	65.38

Los valores entre paréntesis son los números de masa atómica de los isótopos cuya vida media conocida es más grande. De M. E. Wieser y T. B. Coplen, *Pure Appl. Chem.*, **2011**, *83*(2), 359-396, DOI: 10.1351/PAC-REP-10-09-14.

MASAS MOLARES DE ALGUNOS COMPUESTOS

Compuesto	Masa molar
$AgBr$	187.772
$AgCl$	143.32
Ag_2CrO_4	331.729
AgI	234.7727
$AgNO_3$	169.872
$AgSCN$	165.95
Al_2O_3	101.960
$Al_2(SO_4)_3$	342.13
As_2O_3	197.840
B_2O_3	69.62
$BaCO_3$	197.335
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	244.26
$BaCrO_4$	253.319
$Ba(IO_3)_2$	487.130
$Ba(OH)_2$	171.341
$BaSO_4$	233.38
Bi_2O_3	465.958
CO_2	44.009
$CaCO_3$	100.086
CaC_2O_4	128.096
CaF_2	78.075
CaO	56.077
$CaSO_4$	136.13
$Ce(HSO_4)_4$	528.37
CeO_2	172.114
$Ce(SO_4)_2$	332.23
$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	548.22
$(NH_4)_4Ce(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$	632.53
Cr_2O_3	151.989
CuO	79.545
Cu_2O	143.091
$CuSO_4$	159.60
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	392.13
FeO	71.844
Fe_2O_3	159.687
Fe_3O_4	231.531
HBr	80.912
$HC_2H_3O_2$ (Ácido acético)	60.052
$HC_7H_5O_2$ (Ácido benzóico)	122.123
$(HOCH_2)_3CNH_2$ (TRIS)	121.135
HCl	36.46
$HClO_4$	100.45
$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	126.064
H_5IO_6	227.938
HNO_3	63.012
H_2O	18.015
H_2O_2	34.014
H_3PO_4	97.994
H_2S	34.08
H_2SO_3	82.07
H_2SO_4	98.07
HgO	216.59
Hg_2Cl_2	472.08
$HgCl_2$	271.49
KBr	119.002
$KBrO_3$	166.999
KCl	74.55
$KClO_3$	122.55
KCN	65.116
K_2CrO_4	194.189
$K_2Cr_2O_7$	294.182
$K_3Fe(CN)_6$	329.248
$K_4Fe(CN)_6$	368.346
$KHC_8H_4O_4$ (Ftalato)	204.222
$KH(IO_3)_2$	389.909
K_2HPO_4	174.174
KH_2PO_4	136.084
$KHSO_4$	136.16
KI	166.0028
KIO_3	214.000
KIO_4	229.999
$KMnO_4$	158.032
KNO_3	101.102
KOH	56.105
$KSCN$	97.18
K_2SO_4	174.25
$La(IO_3)_3$	663.610
$Mg(C_9H_6NO)_2$ (8-hidroxiquinolato)	312.611
$MgCO_3$	84.313
$MgNH_4PO_4$	137.314
MgO	40.304
$Mg_2P_2O_7$	222.551
$MgSO_4$	120.36
MnO_2	86.936
Mn_2O_3	157.873
Mn_3O_4	228.810
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	381.36
$NaBr$	102.894
$NaC_2H_3O_2$	82.034
$Na_2C_2O_4$	133.998
$NaCl$	58.44
$NaCN$	49.008
Na_2CO_3	105.988
$NaHCO_3$	84.006
$Na_2H_2EDTA \cdot 2H_2O$	372.238
Na_2O_2	77.978
$NaOH$	39.997
$NaSCN$	81.07
Na_2SO_4	142.04
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	248.17
NH_4Cl	53.49
$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	142.111
NH_4NO_3	80.043
$(NH_4)_2SO_4$	132.13
$(NH_4)_2S_2O_8$	228.19
NH_4VO_3	116.978
$Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$ (dimetilglioximato)	288.917
$PbCrO_4$	323.2
PbO	223.2
PbO_2	239.2
$PbSO_4$	303.3
P_2O_5	141.943
Sb_2S_3	339.70
SiO_2	60.083
$SnCl_2$	189.61
SnO_2	150.71
SO_2	64.06
SO_3	80.06
$Zn_2P_2O_7$	304.70

Algunos indicadores ácido/base y sus cambios de color



Reimpreso con permiso de Hach Company

TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS

Clave	
Metales	(azul)
No metales	(naranja)
Metaloides	(verde)

	IA 1	IIA 2	IIIB 3	IVB 4	VB 5	VIB 6	VIIB 7	VIIIB 8	VIIIB 9	VIIIB 10	IB 11	IIB 12	IIIA 13	IVA 14	VA 15	VIA 16	VIIA 17	0 18
1	1 **H** 1.008																1 **H** 1.008	2 **He** 4.0026
2	3 **Li** 6.941	4 **Be** 9.0122											5 **B** 10.81	6 **C** 12.011	7 **N** 14.007	8 **O** 15.999	9 **F** 18.9984	10 **Ne** 20.1797
3	11 **Na** 22.9898	12 **Mg** 24.3050											13 **Al** 26.9815	14 **Si** 28.085	15 **P** 30.9738	16 **S** 32.06	17 **Cl** 35.453	18 **Ar** 39.948
4	19 **K** 39.0983	20 **Ca** 40.078	21 **Sc** 44.9559	22 **Ti** 47.867	23 **V** 50.9415	24 **Cr** 51.9961	25 **Mn** 54.9380	26 **Fe** 55.845	27 **Co** 58.9332	28 **Ni** 58.6934	29 **Cu** 63.546	30 **Zn** 65.38	31 **Ga** 69.723	32 **Ge** 72.63	33 **As** 74.9216	34 **Se** 78.96	35 **Br** 79.904	36 **Kr** 83.798
5	37 **Rb** 85.4678	38 **Sr** 87.62	39 **Y** 88.9058	40 **Zr** 91.224	41 **Nb** 92.9064	42 **Mo** 95.96	43 **Tc** (98)	44 **Ru** 101.07	45 **Rh** 102.9055	46 **Pd** 106.42	47 **Ag** 107.8682	48 **Cd** 112.411	49 **In** 114.818	50 **Sn** 118.710	51 **Sb** 121.760	52 **Te** 127.60	53 **I** 126.9045	54 **Xe** 131.293
6	55 **Cs** 132.9055	56 **Ba** 137.327	57 **La** 138.9055 *	72 **Hf** 178.49	73 **Ta** 180.9479	74 **W** 183.84	75 **Re** 186.207	76 **Os** 190.23	77 **Ir** 192.217	78 **Pt** 195.084	79 **Au** 196.9666	80 **Hg** 200.59	81 **Tl** 204.38	82 **Pb** 207.2	83 **Bi** 208.9804	84 **Po** (209)	85 **At** (210)	86 **Rn** (222)
7	87 **Fr** (223)	88 **Ra** (226)	89 **Ac** (227) **	104 **Rf** (265)	105 **Db** (268)	106 **Sg** (271)	107 **Bh** (270)	108 **Hs** (277)	109 **Mt** (276)	110 **Ds** (281)	111 **Rg** (280)	112 **Cn** (285)	113 **Uut** (284)	114 **Fl** (289)	115 **Uup** (288)	116 **Lv** (293)	117 **Uus** (294)	118 **Uuo** (294)

*Serie lantánida

58 **Ce** 140.116	59 **Pr** 140.9076	60 **Nd** 144.242	61 **Pm** (145)	62 **Sm** 150.36	63 **Eu** 151.964	64 **Gd** 157.25	65 **Tb** 158.9254	66 **Dy** 162.500	67 **Ho** 164.9303	68 **Er** 167.259	69 **Tm** 168.9342	70 **Yb** 173.054	71 **Lu** 174.9668

** Serie actínida

90 **Th** 232.0381	91 **Pa** 231.0359	92 **U** 238.0289	93 **Np** (237)	94 **Pu** (244)	95 **Am** (243)	96 **Cm** (247)	97 **Bk** (247)	98 **Cf** (251)	99 **Es** (252)	100 **Fm** (257)	101 **Md** (258)	102 **No** (259)	103 **Lr** (262)

Nota: Las masas atómicas son los valores de la IUPAC del 2009 (con hasta cuatro cifras decimales). Los valores más exactos para algunos elementos se encuentran en la tabla de la página M-3.

Láminas a color



$H_2O + I_3^-(ac) + H_3AsO_3(ac) \rightarrow$ *a)* $\leftarrow 3I^-(ac) + H_3AsO_4(ac) + H^+(ac)$ *b)*

Lámina a color 1 Equilibrio químico 1: reacción entre yodo y arsénico(III) a pH 1. *a)* un mmol de I_3^- añadido a un mmol de H_3AsO_3. *b)* Tres mmol de I^- añadidos a un mmol de H_3AsO_4. En ambos casos, al combinar las disoluciones se obtiene el mismo estado de equilibrio final (véase la sección 9B.1, página 202).



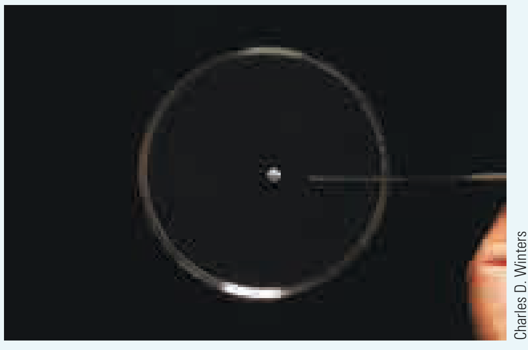
$H_2O + I_3^-(ac) + H_3AsO_3(ac) \rightarrow$ *a)* $\leftarrow 3I^-(ac) + H_3AsO_4(ac) + H^+(ac)$ *b)*

Lámina a color 2 Equilibrio químico 2: misma reacción que en la lámina a color 1 llevada a cabo a pH 7, esto produce un estado de equilibrio diferente del de la lámina a color 1 y, aunque es similar a la situación presentada en la lámina a color 1, la reacción que procede a la derecha *a)* así como la que procede a la izquierda *b)* producen el mismo estado (véase la sección 9B.1, página 202).



$I_3^-(ac) + 2Fe(CN)_6^{4-}(ac) \rightarrow$ *a)* $\leftarrow 3I^-(ac) + 2Fe(CN)_6^{3-}(ac)$ *b)*

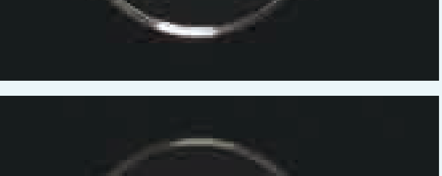
Lámina a color 3 Equilibrio químico 3: reacción entre yodo y ferrocianuro. *a)* Un mmol de I_3^- añadido a dos mmol de $Fe(CN)_6^{4-}$. *b)* Tres mmol de I^-añadido a dos mmol de $Fe(CN)_6^{3-}$. Ambas combinaciones de disoluciones producen el mismo estado final de equilibrio (véase la sección 9B.1, página 202).



Charles D. Winters



Charles D. Winters





Charles D. Winters



Charles D. Winters



Charles D. Winters

Lámina a color 5 Cristalización de acetato de sodio a partir de una disolución sobresaturada (véase la sección 12A.2, página 280). Una pequeña semilla de cristal se deja caer en el centro de una caja de petri que contiene una disolución sobresaturada del compuesto. La secuencia de fotografías en el tiempo, tomando aproximadamente una fotografía por segundo, muestra el crecimiento de bellos cristales de acetato de sodio.

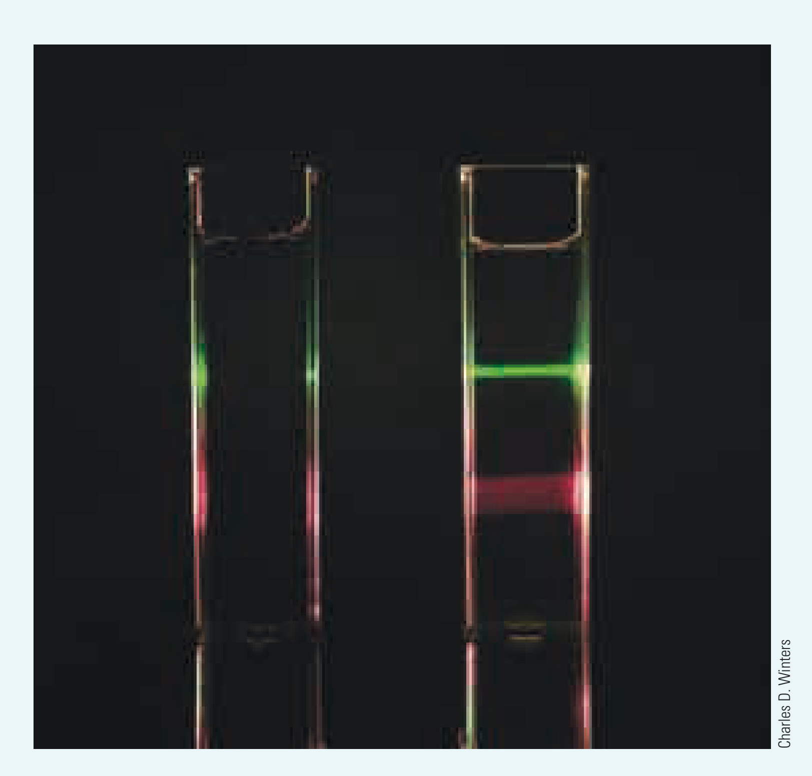


Charles D. Winters

Lámina a color 4 El efecto del ion común. El tubo de ensayo a la izquierda contiene una disolución saturada de acetato de plata, AgOAc. El siguiente equilibrio se establece en el tubo de ensayo:

$$\text{AgOAc}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^{+}(ac) + \text{OAc}^{-}(ac)$$

Cuando se añade $AgNO_3$ al tubo de ensayo, el equilibrio se desplaza a la izquierda para formar más AgOAc, como se muestra en el tubo de ensayo a la derecha (véase la sección 9B.5, página 209).



Charles D. Winters

Lámina a color 6 El efecto Tyndall. La fotografía muestra dos celdas: la de la izquierda contiene únicamente agua, mientras que la de la derecha contiene una disolución de almidón. A medida que los haces de luz de un láser verde y uno rojo pasan a través del agua en la celda a la izquierda, son invisibles. Las partículas coloidales en la disolución de almidón en la celda a la derecha dispersan la luz de los dos láseres, por lo que los haces de luz se hacen visibles.



Charles D. Winters

Lámina a color 7 Cuando se añade dimetilglioxima a una disolución básica de Ni^{2+} (*ac*), mostrada a la izquierda, se forma un precipitado rojo brillante de $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$ como se muestra en el vaso de precipitados en el lado derecho (véase la sección 12C.3, página 294).

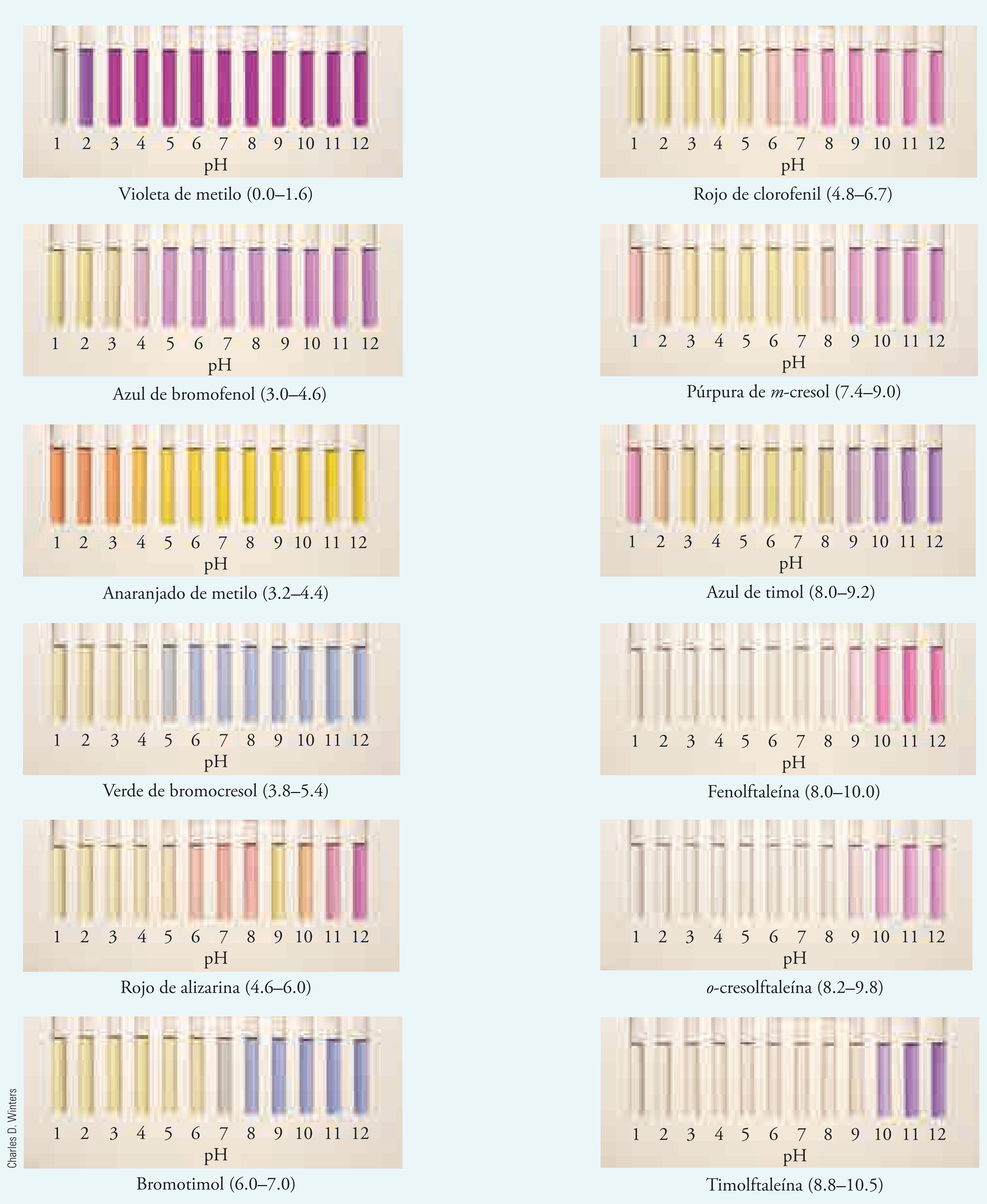


Lámina a color 8 Indicadores ácido/base y sus intervalos de pH de transición (véase la sección 14A.2, página 323).



Lámina a color 9 El punto final en una valoración ácido/base con fenolftaleína como indicador. El punto final se alcanza cuando persiste el tono rosado apenas perceptible de la fenolftaleína. El matraz a la izquierda muestra la valoración menos de media gota antes del punto final; el matraz de en medio muestra el punto final. El matraz a la derecha muestra lo que pasa cuando se añade un ligero exceso de base a la mezcla de valoración. La disolución se vuelve de un tono rosa intenso, y el punto final se ha excedido (véase la sección 13A.1, página 304).



Lámina a color 10 Reducción de plata(I) por reacción directa con cobre, lo que forma un "árbol de plata" (véase la sección 18A.2, página 445).



Lámina a color 11 Versión moderna de la celda de Daniell (véase el artículo 18.2, página 450).

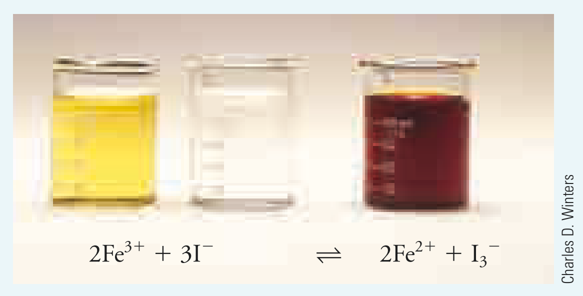


Lámina a color 12 Reacción entre hierro(III) y yoduro. Los colores de las disoluciones indican la especie química presente en cada vaso de precipitados. El hierro(III) es amarillo pálido, el yoduro es incoloro, el triyoduro es de tono rojo-anaranjado intenso (véase la nota al margen, sección 18C.6, página 464).



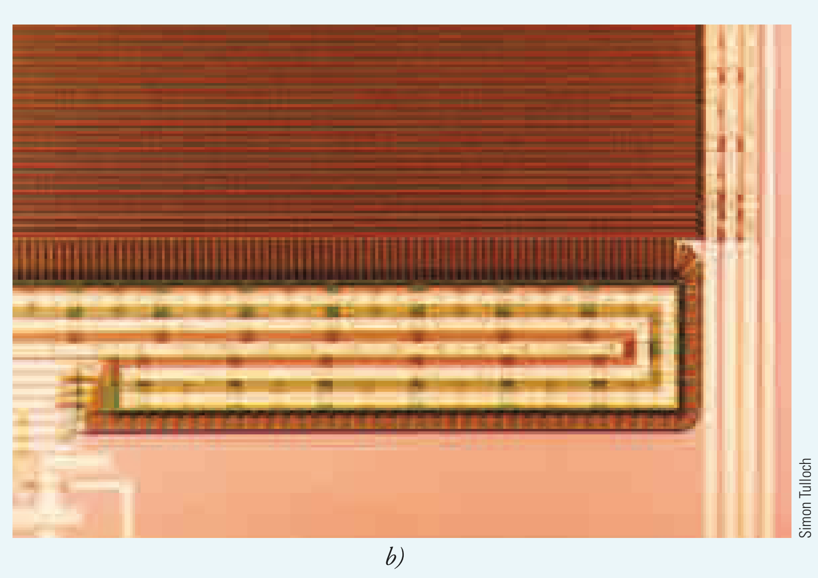


Lámina a color 13 Dependencia del tiempo de la reacción entre permanganato y oxalato (véase la sección 20C.1, página 515).



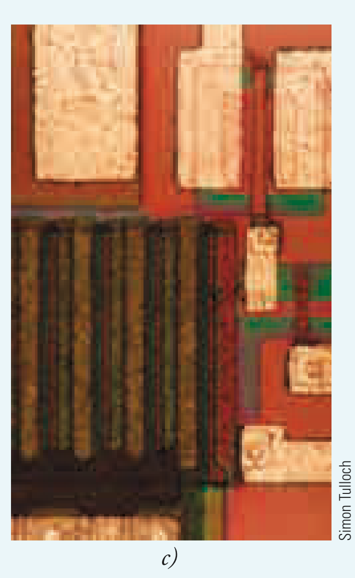
© H&H Productions

a)



Simon Tulloch

b)



Simon Tulloch

c)

Lámina a color 14 *a)* Arreglo ccd lineal típico para espectrofotómetros. El arreglo a la derecha tiene 4096 píxeles, y el arreglo a la izquierda tiene 2048 píxeles. En ambos arreglos, cada píxel tiene un tamaño de 14 μm $\times$ 14 μm. Estos dispositivos tienen un intervalo espectral de 200-1000 nm, un intervalo dinámico de 2500:1 (véase la sección 8E.2), y están disponibles con ventanas de vidrio de bajo costo o silicio fundido mejorado para UV. Además de los tamaños mostrados, los arreglos están disponibles en longitudes de 512 y 1024 píxeles. *b)* Fotomicrografía de un corte de un arreglo CCD de dos dimensiones que se utiliza para espectroscopia e imagenología. La luz que incide sobre los millones de píxeles en la parte superior izquierda de la fotografía crea una carga que se transfiere a los canales verticales en la parte inferior de la fotografía y se corre de izquierda a derecha a lo largo de la hilera de canales hasta que alcanza la sección del amplificador de salida mostrada en el inciso *c)*. El amplificador proporciona un voltaje que es proporcional a la carga acumulada en cada píxel, el cual es proporcional a su vez a la intensidad de la luz que incide sobre el píxel (véase la sección 25A.4, página 705, para una discusión de los dispositivos de transferencia de carga).



Charles D. Winters

Lámina a color 15 Serie de estándares (izquierda) y de dos muestras desconocidas (derecha) para determinaciones espectrofotométricas de Fe(II) utilizando 1, 10-fenantrolina como reactivo (véase la sección 26A.3 y problema 26.26, página 757). El color de debe al complejo $Fe(Fen)_3^{2+}$. Se mide la absorbancia de los estándares, y se analiza una curva de trabajo utilizando mínimos cuadrados lineales (véase la sección 8C.2, página 172). La ecuación de la recta se utiliza entonces para determinar las concentraciones de las disoluciones desconocidas a partir de sus absorbancias medidas.

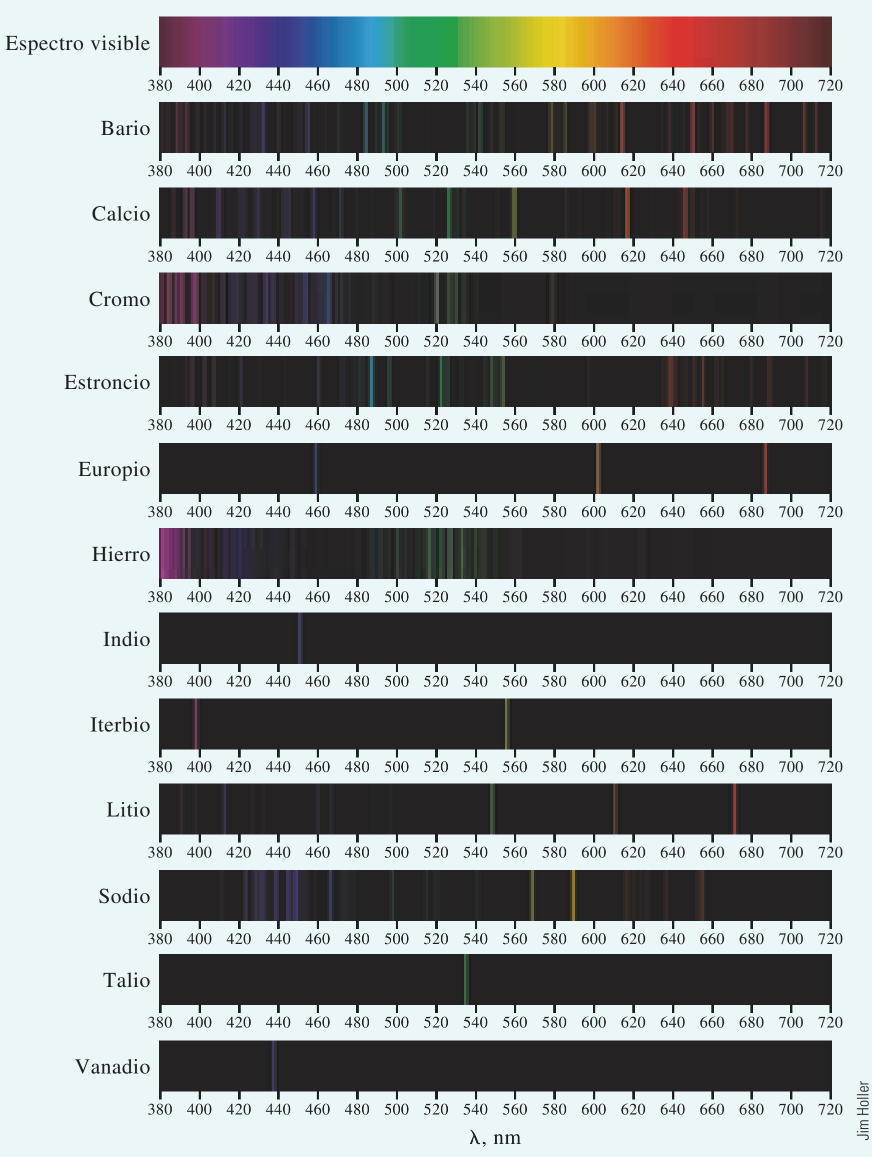
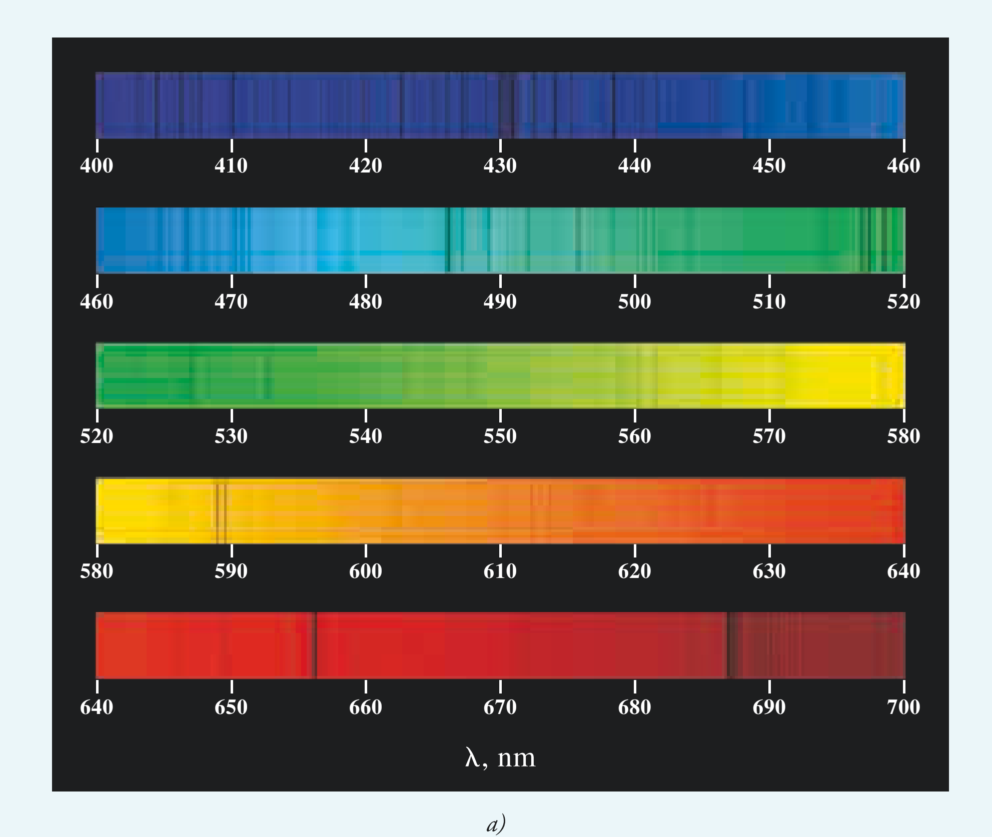
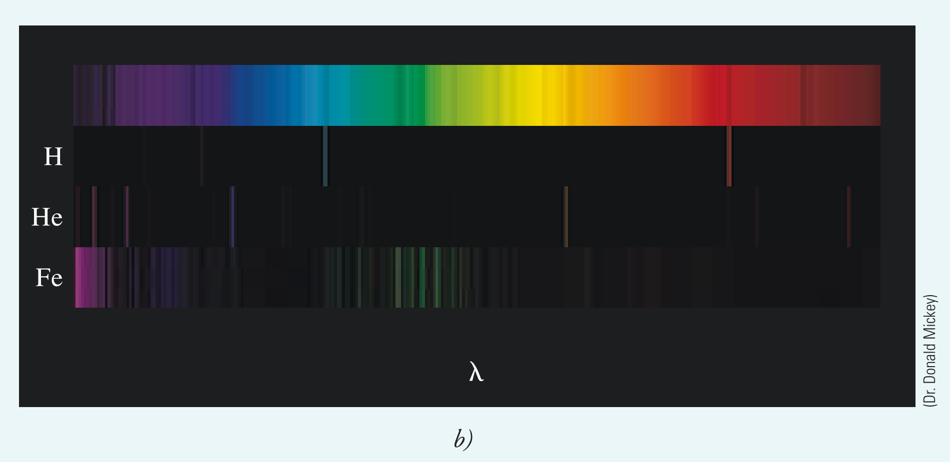


Lámina a color 16 Espectro de la luz blanca y espectro de emisión de elementos seleccionados (véase el capítulo 28).



a)

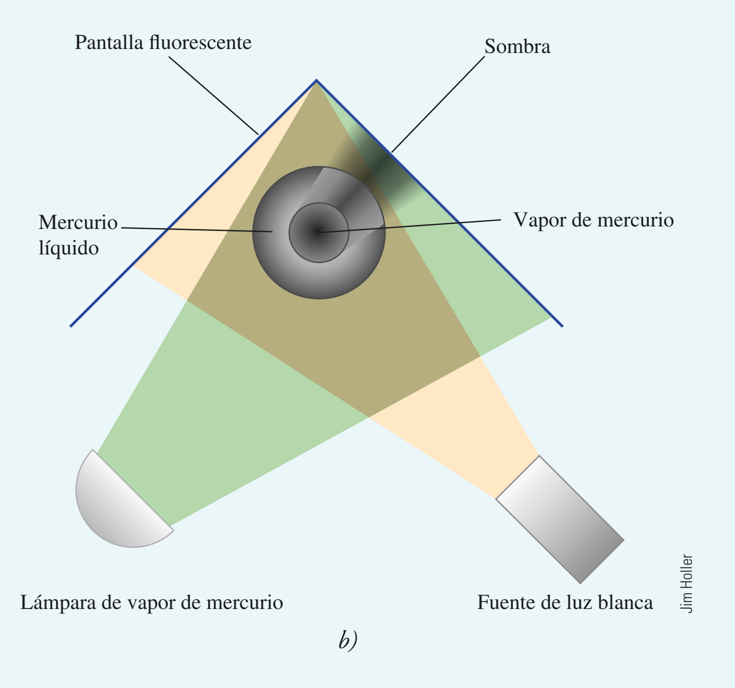


b)

Lámina a color 17 Espectro solar. *a)* Versión a color expandida del espectro solar mostrado en blanco y negro en el artículo 24.1 (véase la figura 24A.1, página 657). El gran número de líneas de absorción oscuras es producido por todos los elementos en el sol. Vea si puede captar algunas líneas prominentes como el famoso doblete de sodio. *b)* Versión compacta del espectro solar en *a)* comparada con el espectro de emisión del hidrógeno, helio y hierro. Es relativamente sencillo encontrar líneas en los espectros de emisión del hidrógeno y del hierro que correspondan a las líneas de absorción en el espectro solar; sin embargo, las líneas del helio son bastante oscuras. A pesar de este problema, el helio fue descubierto cuando se observaron estas líneas en el espectro solar (véase la sección 28D). (Imágenes creadas por el Dr. Donald Mickey, Universidad de Instituto de Astronomía de Hawái a partir de datos espectrales del Observatorio Solar Nacional/NSO/Kitt Peak FTS datos por NSF/NOAO.)



a)



b)

Lámina a color 18 *a)* Demostración de la absorción atómica por el vapor de mercurio. *b)* La luz blanca proveniente de la fuente a la derecha pasa a través del vapor de mercurio sobre el matraz y no aparece ninguna sombra en la pantalla fluorescente a la izquierda. La luz de la lámpara de mercurio a la izquierda que contiene las líneas UV características del elemento es absorbida por el vapor en el matraz y sobre él, lo que produce una sombra en la pantalla a la derecha de la columna de vapor de mercurio (véase la sección 28D.4, página 797).

Charles D. Winters

Jim Holler



Charles D. Winters

a)



Charles D. Winters

b)

Charles D. Winters

c)



Charles D. Winters

d)



Charles D. Winters

e)

Lámina a color 19 Pesada por diferencia de la manera clásica. *a)* Tare la balanza a cero. *b)* Coloque el frasco de pesado que contiene el soluto en la placa de la balanza analítica. *c)* Lea la masa (33.2015 g). *d)* Transfiera la cantidad de soluto deseada al matraz. *e)* Sustituya el frasco de pesado en la placa de la balanza y lea la masa (33.0832 g). Finalmente, calcule la masa del soluto transferido al matraz: 33.2015 g – 33.0832 g = 0.1131 g (véase la sección 2E.4, página 27). (Balanza electrónica proporcionada por Mettler-Toledo, Inc.)


Charles D. Winters

a)


Charles D. Winters

b)


Charles D. Winters

c)


Charles D. Winters

d)

Lámina a color 20 Pesada por diferencia mediante el método moderno. Coloque un frasco de pesado que contiene el soluto en el plato de la balanza y *a)* presione el botón de tara. La balanza debe dar una lectura de 0.0000 g, como se muestra en *b)*. *c)* Transfiera la cantidad de soluto deseada al matraz. Reemplace el frasco de pesado en el plato de la balanza, en *d)* se observa que la balanza da una lectura de −0.1070 g, que equivale a la disminución en masa (véase la sección 2E.4, página 27). Muchas balanzas modernas tienen computadoras integradas con programas que llevan a cabo una gran variedad de tareas de pesado. Por ejemplo, es posible despachar muchas cantidades consecutivas de una sustancia y automáticamente leer la pérdida de masa después de cada despachada. Muchas balanzas también tienen interfaces computacionales de tal manera que pueden ser conectadas de manera directa a programas que se ejecutan en una computadora. (Balanza electrónica proporcionada por Mettler-Toledo, Inc.)

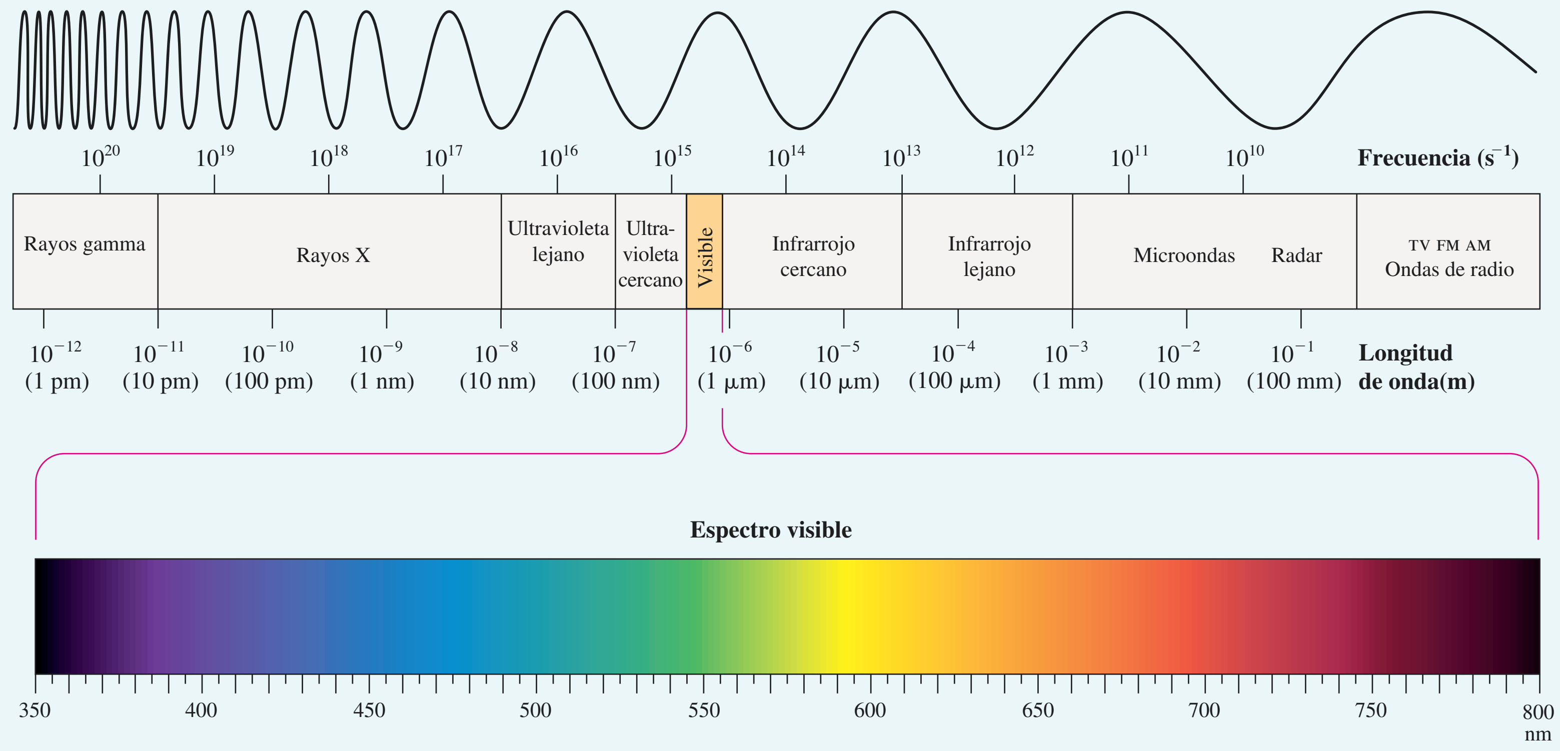


Lámina a color 21 Espectro electromagnético. El espectro se extiende desde los rayos gamma de alta energía (frecuencia) hasta las ondas de radio de baja energía (frecuencia) (véase la sección 24B.1, página 654). Note que la región visible es únicamente una pequeña fracción del espectro. La región visible desplegada en la porción inferior de la figura se extiende desde la región violeta (≈380 nm) hasta la roja (≈800 nm). Cortesía de Ebbing y Gammon, *General Chemistry*, 10a. ed.)

Fundamentos de química analítica, novena edición, es un libro de texto introductorio diseñado principalmente para cursos de nivel superior. En esta edición se han incluido aplicaciones en los campos de la biología, la medicina, las ciencias de materiales, la ecología, las ciencias forenses y otras áreas relacionadas.

El objetivo primordial de este texto es proporcionar un profundo conocimiento sobre los principios químicos que son particularmente importantes para la química analítica. Busca que los estudiantes desarrollen y evalúen la precisión y la exactitud de los datos experimentales.

Esta edición incorpora varias características y métodos destinados a mejorar la experiencia de aprendizaje para el alumno y proporciona herramientas versátiles de enseñanza para el profesor. Entre ellas se encuentran:

- **Nivel matemático**. Los principios del análisis químico desarrollados en este texto están basados en álgebra superior, pero algunos de los conceptos que se presentan requieren fundamentos de cálculo diferencial e integral.
- **Ejemplos elaborados**. Un gran número de ejemplos sirven como complemento para comprender los conceptos de la química analítica. Se mantiene la práctica de incluir unidades en los cálculos químicos y de utilizar el método del factor común para comprobar su veracidad. Los ejemplos también son modelos para la resolución de problemas ubicados al final de la mayoría de los capítulos.
- **Operaciones en hojas de cálculo**. En el libro se presentan hojas de cálculo para resolver problemas, análisis gráfico y muchas otras aplicaciones. El programa Microsoft Excel® ha sido adoptado como el estándar para realizar estas operaciones, pero las instrucciones pueden adaptarse fácilmente a otros programas que funcionan con base en hojas de cálculo y plataformas.
- **Preguntas y problemas**. Un conjunto de preguntas y problemas ha sido incluido al final de la mayoría de los capítulos. Adicional a que las respuestas de cerca de la mitad de los problemas se incluyan al final del libro, ciertos problemas se resuelven mejor con el uso de hojas de cálculo siguiendo las indicaciones del texto.
- **Desafíos**. Algunos capítulos incluyen un problema de desafío al final de cada sección de preguntas y problemas. Estos problemas son más difíciles de resolver ya que tienen como propósito que el estudiante investigue y reflexione de manera independiente.
- **Artículos**. Una serie de artículos fueron resaltados a lo largo del del texto, son ensayos que contienen aplicaciones interesantes de la química analítica en el mundo actual, en la derivación de ecuaciones, en las explicaciones de las bases teóricas de los temas más complicados o notas históricas.



Visite nuestro sitio en http://latinoamerica.cengage.com

